

CS



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 30 995 A 1**

⑤① Int. Cl.⁷:
D 06 P 1/18
D 06 P 1/24

②① Aktenzeichen: 199 30 995.7
②② Anmeldetag: 5. 7. 1999
④③ Offenlegungstag: 13. 1. 2000

DE 199 30 995 A 1

③⑩ Unionspriorität:
1456/98 08. 07. 1998 CH

⑦① Anmelder:
Ciba Specialty Chemicals Holding Inc., Basel, CH

⑦④ Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

⑦② Erfinder:
Mheidle, Mickael, Sausheim, FR; Koller, Stefan,
Ramllinsburg, CH

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤④ Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren
⑤⑦ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Fasermaterialien mit einer wässrigen Tinte bedruckt, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff, Dispersionsfarbstoff oder Pigmentfarbstoff enthält und eine Viskosität von 1 bis 40 mPa·s aufweist.

DE 199 30 995 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahl-druck-Verfahren.

5 Tintenstrahl-druck-Verfahren werden bereits seit einigen Jahren in der Textilindustrie angewendet. Diese Verfahren ermöglichen es, auf die sonst übliche Herstellung einer Druckschablone zu verzichten, so dass erhebliche Kosten- und Zeiteinsparungen erzielt werden können. Insbesondere bei der Herstellung von Mustervorlagen kann innerhalb deutlich geringerer Zeit auf veränderte Bedürfnisse reagiert werden.

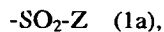
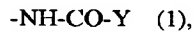
Entsprechende Tintenstrahl-druck-Verfahren sollten insbesondere optimale anwendungstechnische Eigenschaften auf-
10 weisen. Zu erwähnen seien in diesem Zusammenhang Eigenschaften wie die Viskosität, Stabilität, Oberflächenspannung und Leitfähigkeit der verwendeten Tinten. Ferner werden erhöhte Anforderungen an die Qualität der erhaltenen Drucke gestellt, wie z. B. bezüglich Farbstärke, Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowie Nassechtheitseigenschaften. Von den bekannten Verfahren werden diese Anforderungen nicht in allen Eigenschaften erfüllt, so dass weiterhin ein Bedarf nach neuen Verfahren für den textilen Tintenstrahl-druck besteht.

15 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahl-druck-Verfahren, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass man diese Fasermaterialien mit einer wässrigen Tinte bedruckt, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff, Dispersionsfarbstoff oder Pigmentfarbstoff enthält und eine Viskosität von 1 bis 40 mPa · s aufweist.

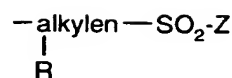
Bei den Reaktivfarbstoffen handelt es sich z. B. um Farbstoffe aus der Gruppe der Monoazo-, Disazo-, Polyazo-, Metallkomplexazo-, Anthrachinon-, Phthalocyanin-, Formazan- oder Dioxazinfarbstoffe, welche mindestens eine Reaktivgruppe enthalten. Vorzugsweise enthalten diese Farbstoffe zudem mindestens eine Sulfogruppe.

Unter Reaktivgruppen versteht man gegenüber Fasern reaktionsfähige Reste, die in der Lage sind, mit den Hydroxylgruppen der Cellulose, den Amino-, Carboxyl-, Hydroxyl- und Mercaptogruppen der Wolle oder Seide oder mit den Amino- oder gegebenenfalls den Carboxylgruppen synthetischer Polyamide unter Bildung chemischer kovalenter Bindungen zu reagieren. Die Reaktivgruppen sind in der Regel mit dem Farbstoffrest direkt oder über ein Brückenelement verknüpft. Als Reaktivgruppen sind z. B. solche geeignet, die mindestens einen von einem aliphatischen, aromatischen oder heterocyclischen Rest abspaltbaren Substituenten aufweisen, oder jene, bei denen diese Reste einen zur Reaktion mit dem Fasermaterial geeigneten Rest aufweisen, wie z. B. einen Halogentriazinyl-, Halogenpyrimidinyl- oder Vinylrest.

30 Als aliphatische Reaktivgruppen kommen z. B. solche der folgenden Formeln in Betracht:



65 worin W eine Gruppe der Formel $\text{-SO}_2\text{-NR}_1\text{-}$, $\text{-CONR}_1\text{-}$ oder $\text{-NR}_1\text{CO-}$ ist, R_1 Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy oder Cyano substituiertes $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkyl}$ oder ein Rest der Formel



R Wasserstoff, Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Carboxy, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkoxycarbonyl, C₁-C₄-Alkanoyloxy, Carb- 5
amoyl oder die Gruppe -SO₂-Z ist,

Z Vinyl oder einen Rest -CH₂-CH₂-U₁ bedeutet und U₁ eine Abgangsgruppe ist,

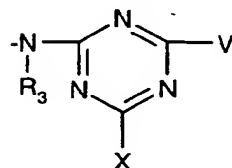
Y ein Rest der Formel -CH(Hal)-CH₂-Hal oder -C(Hal)=CH₂ und Hal Halogen bedeutet,

E der Rest -O- oder -N(R₂)- ist,

R₂ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl, alkylen und alkylen' unabhängig voneinander C₁-C₆-Alkylen, und arylen einen unsub- 10
stituierten oder durch Sulfo, Carboxy, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen substituierten Phenyl- oder Naph-
thylenrest bedeutet.

Als aliphatische Reaktivgruppen sind solche der Formeln (1a) bis (1d), insbesondere solche der Formeln (1a) bis (1c) 15
und vorzugsweise solche der Formel (1a) bevorzugt.

Als heterocyclische Reaktivreste kommen vorzugsweise 1,3,5-Triazinreste der Formel



(2)

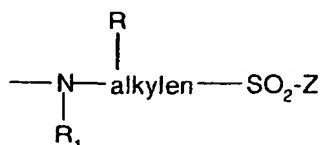
20

in Betracht, worin

R₃ Wasserstoff oder unsubstituiertes oder durch Carboxy, Cyano, Hydroxy, Sulfo oder Sulfato substituiertes C₁-C₄-Alkyl, 25

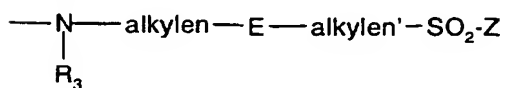
X eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und

V einen Rest der Formel



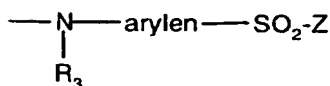
(3a),

30



(3b),

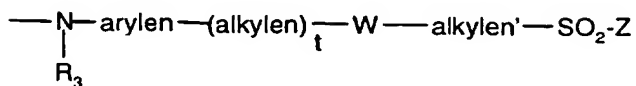
35



(3c),

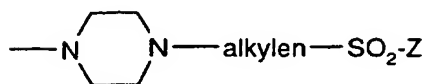
40

45



(3d),

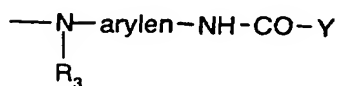
50



(3e) oder

55

60



(3f)

65

bedeutet, worin R, R₁, R₃, E, W, Z, Y, alkylen, alkylen' und arylen die oben angegebenen Bedeutungen haben und t 0 oder 1 ist.

Bei der Abgangsgruppe U_1 handelt es sich z. B. um $-Cl$, $-Br$, $-F$, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OCO-CH_3$, $-OPO_3H_2$, $-OCO-C_6H_5$, $-OSO_2-C_1-C_4$ -Alkyl oder $-OSO_2-N(C_1-C_4-Alkyl)_2$. Bevorzugt ist U_1 eine Gruppe der Formel $-Cl$, $-OSO_3H$, $-SSO_3H$, $-OCO-CH_3$, $-OCO-C_6H_5$ oder $-OPO_3H_2$, insbesondere $-Cl$ oder $-OSO_3H$ und besonders bevorzugt $-OSO_3H$.

- Bei alkylen und alkylen' handelt es sich unabhängig voneinander z. B. um einen Methylen-, Äthylen-, 1,3-Propylen-, 1,4-Butylen-, 1,5-Pentylen- oder 1,6-Hexylenrest oder deren verzweigte Isomere.

Bevorzugt stehen alkylen und alkylen' für einen C_1-C_4 -Alkylenrest und insbesondere bevorzugt für einen Äthylenrest. R bedeutet bevorzugt Wasserstoff oder die Gruppe $-SO_2-Z$, wobei für Z die zuvor angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen gelten. Besonders bevorzugt steht R für Wasserstoff.

- R_1 ist vorzugsweise Wasserstoff, C_1-C_4 -Alkyl oder eine Gruppe $-alkylen-SO_2-Z$, worin alkylen und Z jeweils die zuvor angegebenen Bedeutungen haben. Besonders bevorzugt ist R_1 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl, insbesondere Wasserstoff.

R_3 ist vorzugsweise Wasserstoff oder ein C_1-C_4 -Alkylrest und insbesondere bevorzugt Wasserstoff.

Arylen ist vorzugsweise ein 1,3- oder 1,4-Phenylene, der unsubstituiert oder z. B. durch Sulfo, Methyl, Methoxy oder Carboxy substituiert ist.

- E steht vorzugsweise für $-NH-$ und insbesondere bevorzugt für $-O-$.

W bedeutet bevorzugt eine Gruppe der Formel $-NHC(=O)-$ oder insbesondere $-CONH-$.

X steht z. B. für Fluor, Chlor, Brom, Sulfo, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und bevorzugt für Chlor oder insbesondere Fluor.

Hal bedeutet vorzugsweise Chlor oder Brom, insbesondere Brom.

- Weitere interessante Reaktivgruppen sind solche der Formel (2), worin V eine als Anion abspaltbare Gruppe ist oder insbesondere einen nicht-reaktiven Substituenten bedeutet.

Bedeutet V eine als Anion abspaltbare Gruppe, so handelt es sich hierbei z. B. um Fluor, Chlor, Brom, Sulfo, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl oder Phenylsulfonyl und bevorzugt um Chlor oder insbesondere Fluor.

- Steht V für einen nicht-reaktiven Substituenten, so kann dies z. B. ein Hydroxy-, C_1-C_4 -Alkoxy-, C_1-C_4 -Alkylthio-, Amino-, $N-C_1-C_4$ -Alkylamino- oder N,N -Di- C_1-C_4 -Alkylamino-, wobei das Alkyl gegebenenfalls z. B. durch Sulfo, Sulfo, Hydroxy, Hydroxyäthoxy, Carboxy oder Phenyl substituiert ist, Cyclohexylamino-, Morpholino-, oder $N-C_1-C_4$ -Alkyl-N-phenylamino- oder Phenylamino- oder Naphthylamino-, wobei das Phenyl oder Naphthyl gegebenenfalls z. B. durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Carboxy, Sulfo oder Halogen substituiert ist, sein.

- Beispiele für geeignete nicht-reaktive Substituenten V sind Amino, Methylamino, Äthylamino, β -Hydroxyäthylamino, N,N -Di- β -Hydroxyäthylamino, β -Sulfoäthylamino, Cyclohexylamino, Morpholino, o-, m- oder p-Chlorphenylamino, o-, in- oder p-Methylphenylamino, o-, in- oder p-Methoxyphenylamino, o-, m- oder p-Sulfophenylamino, Disulfophenylamino, o-Carboxyphenylamino, 1- oder 2-Naphthylamino, 1-Sulfo-2-naphthylamino, 4,8-Disulfo-2-naphthylamino, N-Äthyl-N-phenylamino, N-Methyl-N-phenylamino, Methoxy, Äthoxy, n- oder iso-Propoxy sowie Hydroxy.

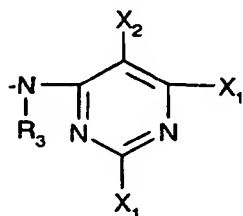
- Als nicht-reaktiver Substituent hat V vorzugsweise die Bedeutung Amino, $N-C_1-C_4$ -Alkylamino, das im Alkylteil unsubstituiert oder durch Hydroxy, Hydroxyäthoxy, Sulfato oder Sulfo substituiert ist, Morpholino, Phenylamino oder $N-C_1-C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Phenyl jeweils unsubstituiert oder durch Sulfo, Carboxy, Methyl oder Methoxy substituiert ist. Besonders bevorzugt sind die Bedeutungen als $N-C_1-C_4$ -Alkylamino, das im Alkylteil unsubstituiert oder durch Hydroxy, Hydroxyäthoxy, Sulfato oder Sulfo substituiert ist, sowie als Phenylamino oder $N-C_1-C_4$ -Alkyl-N-phenylamino, worin das Phenyl jeweils unsubstituiert oder durch Sulfo, Carboxy, Methyl oder Methoxy substituiert ist.

- Als Reste der Formeln (3a) bis (3f) sind hier und im folgenden solche der Formeln (3a) bis (3d), insbesondere solche der Formeln (3b) und (3d) bevorzugt.

Als heterocyclische Reaktivreste der Formel (2) sind solche bevorzugt, worin X Fluor oder Chlor, insbesondere Fluor, ist und V einen Rest der Formeln (3a) bis (3f) darstellt.

- Bevorzugt sind ferner Reaktivreste der Formel (2), worin X Fluor oder Chlor, insbesondere Chlor, ist und V Amino, im Alkylteil durch Hydroxyäthoxy substituiertes $N-C_1-C_4$ -Alkylamino, oder gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Carboxy, Halogen oder insbesondere Sulfo substituiertes Phenylamino oder $N-C_1-C_4$ -Alkyl-N-phenylamino ist. Vorzugsweise sind die Phenylreste unsubstituiert oder durch Sulfo substituiert. Von besonderer Bedeutung sind hierbei Amino sowie im Phenylrest unsubstituiertes oder durch Sulfo substituiertes Phenylamino oder $N-C_1-C_4$ -Alkyl-N-phenylamino.

- Von Interesse als heterocyclische Reaktivreste sind ferner solche der Formel



(4),

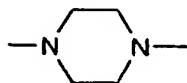
worin einer der Reste X_1 eine als Anion abspaltbare Gruppe ist und der andere Rest X_1 die für V als nicht-reaktiven Substituenten angegebenen Bedeutungen und Bevorzugungen hat oder ein Rest der Formeln (3a) bis (3f) oder eine als Anion abspaltbare Gruppe ist,

X_2 ein negativer Substituent ist und

- R_3 unabhängig die oben angegebene Bedeutung hat.

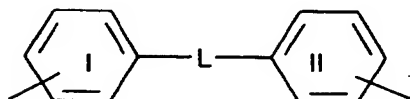
Bei dem als Anion abspaltbaren Rest X_1 handelt es sich bevorzugt um Chlor oder insbesondere Fluor. Beispiele für geeignete Reste X_2 sind Nitro, Cyan, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, Carboxy, Chlor, Hydroxy, C_1-C_4 -Alkoxy, C_1-C_4 -Alkylsulfonyl, C_1-C_4 -Alkoxy-carbonyl oder C_2-C_4 -Alkanoyl, wobei die Bedeutungen Chlor, Cyano und Methylsulfonyl, insbe-

Für den Rest der Formel $-N(R_5)-B_1-N(R_6)-$ kommt als Piperazinrest z. B. ein Rest der Formel



in Betracht.

Als aromatisches Brückenglied ist B_1 z. B. gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes C_1-C_6 -Alkylphenylen oder Phenylen oder ein Rest der Formel

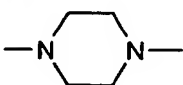


(7),

worin die Benzolringe I und II gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert sind und L die direkte Bindung oder ein C_2-C_{10} -Alkylrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder L ein Brückenglied der Formel $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-NH-$, $-CO-$, $-NH-CO-$, $-NH-CO-NH-$, $-O-$, $-S-$ oder $-SO_2-$ ist. Als aromatisches Brückenglied ist B_1 bevorzugt Phenylen, welches wie oben angegeben substituiert sein kann. Vorzugsweise sind die für B_1 genannten aromatischen Brückenglieder unsubstituiert oder durch Sulfo substituiert.

Bevorzugt ist B_1 ein C_2-C_{12} -Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder aus der Gruppe $-NH-$, $-N(CH_3)-$ oder $-O-$ unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert ist; oder ein gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes C_5-C_9 -Cycloalkylrest, C_1-C_6 -Alkylphenylenrest oder Phenylenrest;

oder B_1 ist ein Rest der Formel (7), worin die Benzolringe I und II gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiert sind und L die direkte Bindung oder ein C_2-C_{10} -Alkylrest ist, welcher durch 1, 2 oder 3 Sauerstoffatome unterbrochen sein kann, oder L ein Brückenglied der Formel $-CH=CH-$, $-N=N-$, $-NH-$, $-CO-$, $-NH-CO-$, $-NH-CO-NH-$, $-O-$, $-S-$ oder $-SO_2-$ ist; oder der Rest der Formel $-N(R_5)-B_1-N(R_6)-$ ist ein Piperazinrest der Formel



Besonders bevorzugt ist B_1 ein C_2-C_{12} -Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder $-O-$ unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy, Sulfo, Sulfato, Cyano oder Carboxy substituiert ist, oder ein gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, C_2-C_4 -Alkanoylamino, Sulfo, Halogen oder Carboxy substituiertes Phenylenrest.

Ganz besonders bevorzugt ist B_1 ein C_2-C_{12} -Alkylrest, insbesondere ein C_2-C_6 -Alkylrest, welcher durch 1, 2 oder 3 Glieder $-O-$ unterbrochen sein kann und unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist.

Von besonderer Bedeutung als Reste B_1 sind C_2-C_6 -Alkylreste, insbesondere 1,3-Propylen und 1,2-Aethylen.

Von besonderem Interesse als Reaktivfarbstoffe der Formel (6) sind solche, worin X_1' und X_2' Fluor bedeuten.

Als Monoazo-, Polyazo- oder Metallkomplexazofarbstoffreste kommen für A_1 , A_2 und A_3 vorzugsweise die folgenden in Betracht:

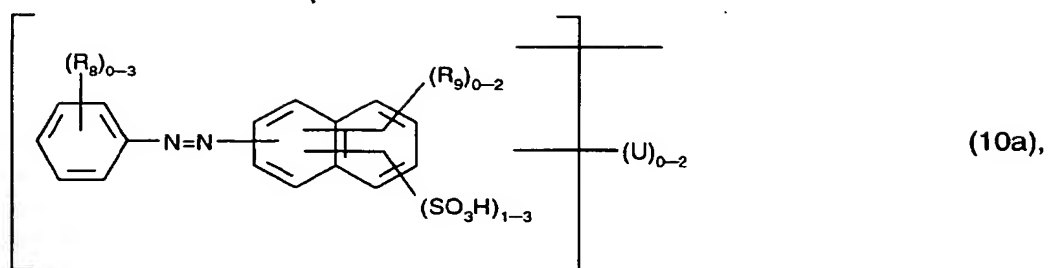
Mono- oder Disazofarbstoffreste der Formel

$D-N=N-(M-N=N)_u-K$ (8) oder

$-D-N=N-(M-N=N)_u-K$ (9),

worin D der Rest einer Diazokomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, M der Rest einer Mittelkomponente der Benzol- oder Naphthalinreihe, K der Rest einer Kupplungskomponente der Benzol-, Naphthalin-, Pyrazolon-, 6-Hydroxypyridon-(2)- oder Acetessigsäurearylamid-Reihe und u die Zahl 0 oder 1 ist, wobei D, M und K bei Azofarbstoffen übliche Substituenten, z. B. gegebenenfalls durch Hydroxy, Sulfo oder Sulfato weitersubstituiertes C_1-C_4 -Alkyl oder C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Sulfamoyl, Carbamoyl, Amino, Ureido, Hydroxy, Carboxy, Sulfomethyl, C_2-C_4 -Alkanoylamino, gegebenenfalls im Phenylring durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen oder Sulfo substituiertes Benzoylamino, gegebenenfalls durch C_1-C_4 -Alkyl, C_1-C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituiertes Phenyl, sowie faserreaktive Reste tragen können. Ferner kommen noch die von den Farbstoffen der Formeln (8) und (9) abgeleiteten Metallkomplexe in Betracht, wobei es sich insbesondere um 1 : 1-Kupferkomplexazofarbstoffe der Benzol- oder Naphthalinreihe handelt, worin das Kupferatom an je eine metallisierbare Gruppe, wie z. B. eine Hydroxygruppe, beidseitig in ortho-Stellung zur Azobrücke gebunden ist. Tragen die Farbstoffreste der Formel (8) oder (9) einen Reaktivrest, so gelten für diesen die oben angegebenen Bedeutungen und Bevorzugen.

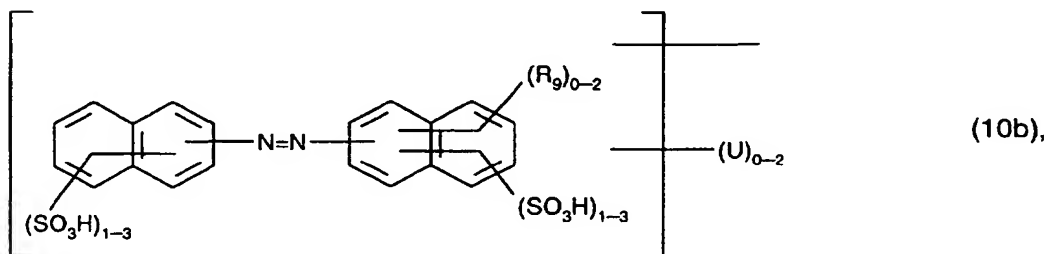
Bei den Farbstoffresten der Formeln (8) und (9) handelt es sich bevorzugt um solche der Formeln



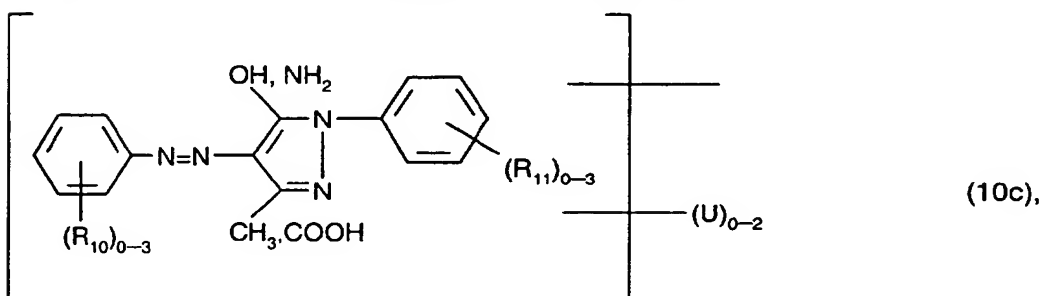
worin $(R_8)_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_2 - C_4 -Alkanoylamino, Ureido, Sulfamoyl, Carbamoyl, Sulfomethyl, Halogen, Nitro, Cyan, Trifluormethyl, Amino, Hydroxy, Carboxy und Sulfo steht,

$(R_9)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe Hydroxy, Amino, N-Mono- C_1 - C_4 -alkylamino, N,N-Di- C_1 - C_4 -alkylamino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino und Benzoylamino steht und

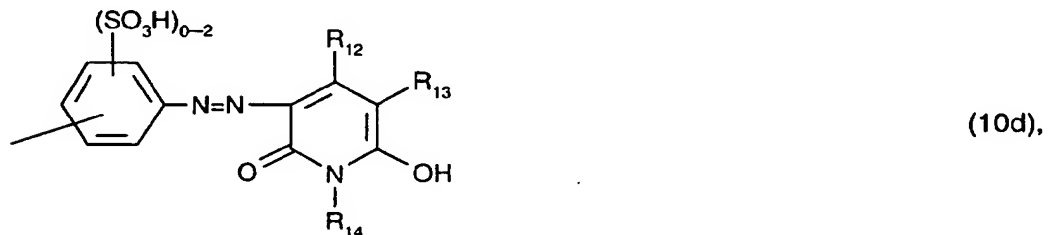
$(U)_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Reaktivgruppen steht;



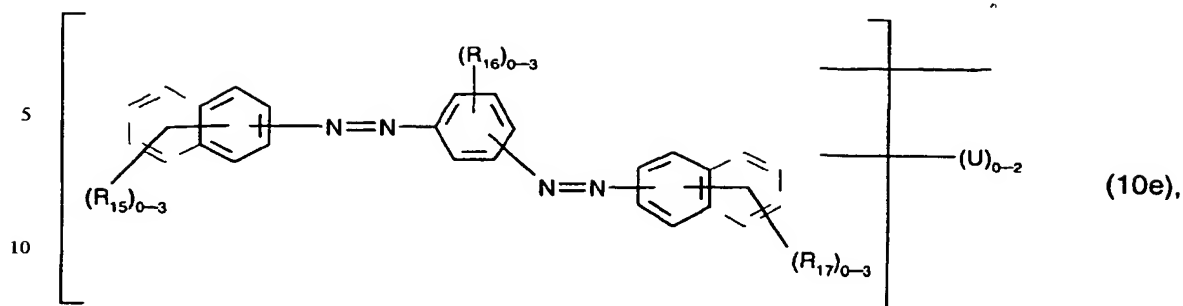
worin $(R_9)_{0-2}$ und $(U)_{0-2}$ die oben angegebenen Bedeutungen haben;



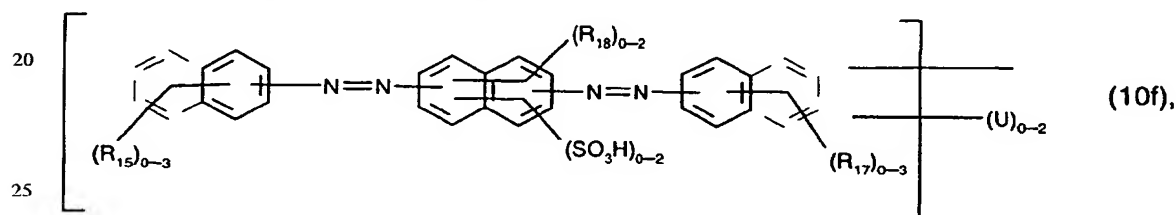
worin $(R_{10})_{0-3}$ und $(R_{11})_{0-3}$ unabhängig voneinander für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy und Sulfo stehen und $(U)_{0-2}$ die oben angegebenen Bedeutungen hat;



worin R_{12} und R_{14} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl oder Phenyl, und R_{13} Wasserstoff, Cyano, Carbamoyl oder Sulfomethyl ist;

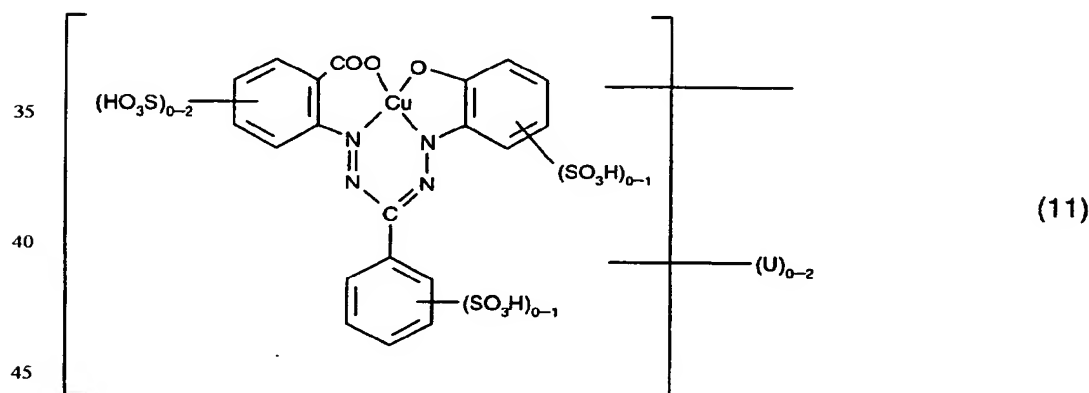


worin $(R_{16})_{0-3}$ für 0 bis 3 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Amino, Carboxy und Sulfo steht,
 $(R_{15})_{0-3}$ und $(R_{17})_{0-3}$ unabhängig voneinander die oben für $(R_8)_{0-3}$ angegebenen Bedeutungen haben, und $(U)_{0-2}$ die oben angegebenen Bedeutungen hat;



worin $(R_{15})_{0-3}$, $(R_{17})_{0-3}$ und $(U)_{0-2}$ die oben angegebenen Bedeutungen haben und $(R_{18})_{0-2}$ für 0 bis 2 gleiche oder verschiedene Substituenten aus der Gruppe C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Halogen, Carboxy, Sulfo, Hydroxy, Amino, N-Mono- C_1 - C_4 -alkylamino, N,N-Di- C_1 - C_4 -alkylamino, C_2 - C_4 -Alkanoylamino und Benzoylamino steht.

Als Rest eines Formazanfarbstoffs kommen für A_1 , A_2 und A_3 z. B. solche der Formel



in Betracht, worin $(U)_{0-2}$ die oben angegebenen Bedeutungen hat und die Benzolkern keine weiteren Substituenten enthalten oder durch C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Halogen oder Carboxy weitersubstituiert sind.

Als Rest eines Phthalocyaninfarbstoffs kommen für A_1 , A_2 und A_3 z. B. solche der Formel



in Betracht, worin Pc der Rest eines Metallphthalocyanins, insbesondere der Rest eines Kupfer- oder Nickelphthalocyanins, ist,

W' -OH und/oder $-NR_{20}R_{20}'$,

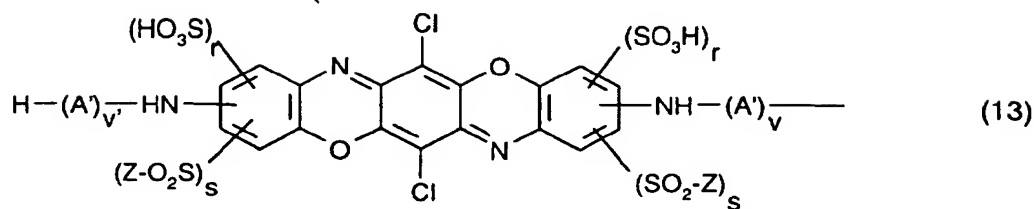
R_{20} und R_{20}' unabhängig voneinander Wasserstoff oder gegebenenfalls durch Hydroxy oder Sulfo substituiertes C_1 - C_4 -Alkyl,

R_{19} Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl,

A ein gegebenenfalls durch C_1 - C_4 -Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylrest oder ein C_2 - C_6 -Alkylrest und

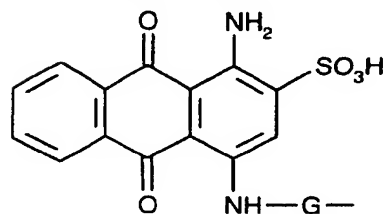
k 1 bis 3 ist.

Als Rest eines Dioxazinfarbstoffs kommen für A_1 , A_2 und A_3 z. B. solche der Formel



in Betracht, worin A' ein gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierter Phenylrest oder ein C₂-C₆-Alkylrest ist,
 r, s, v und v' unabhängig voneinander je die Zahl 0 oder 1 bedeuten und
 Z die zuvor angegebene Bedeutung hat.

Als Rest eines Anthrachinonfarbstoffs kommen für A₁, A₂ und A₃ z. B. solche der Formel



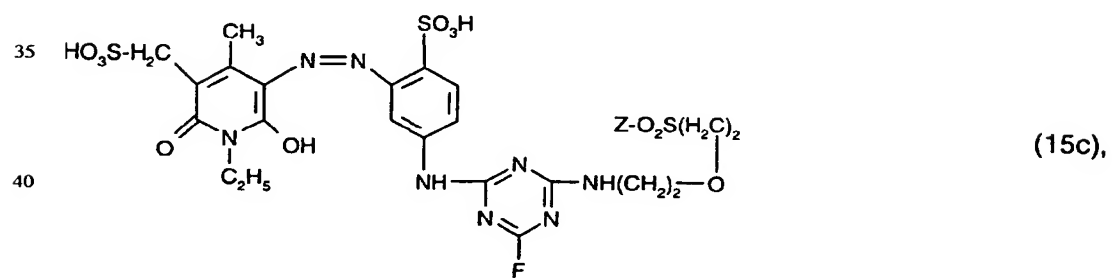
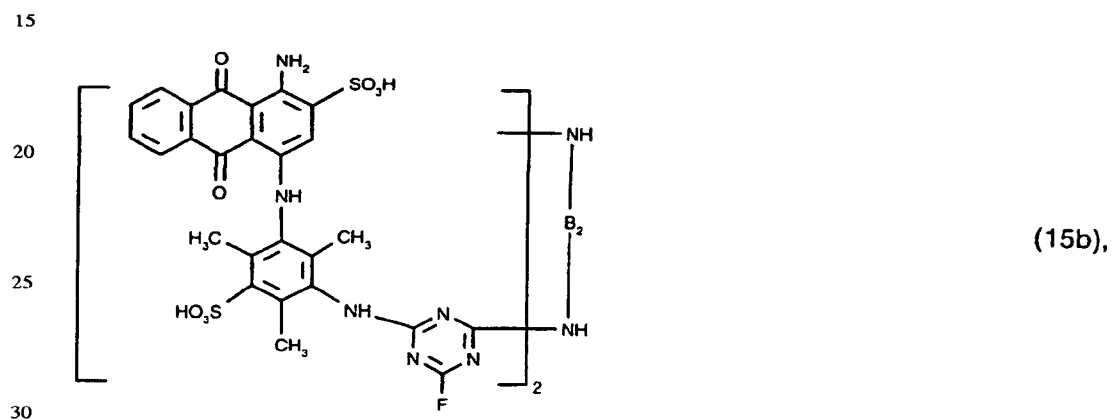
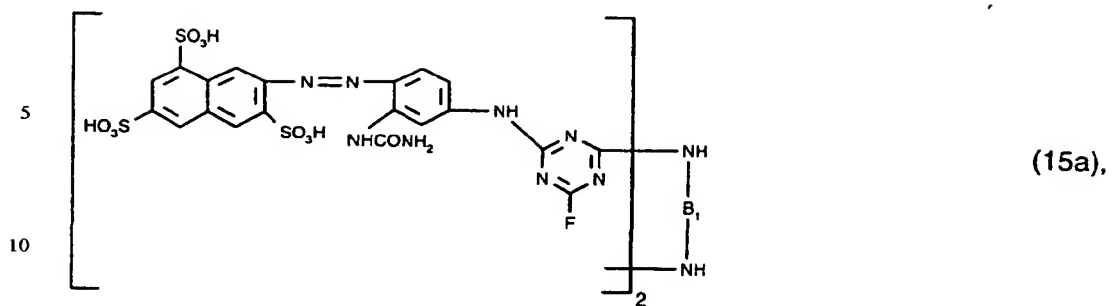
in Betracht, worin G einen unsubstituierten oder durch C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen, Carboxy oder Sulfo substituierten Phenylrest oder einen Cyclohexylen-, Phenylmethyl- oder C₂-C₆-Alkylrest bedeutet.

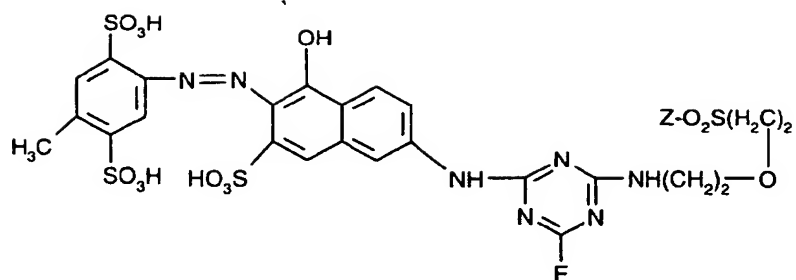
Die obigen Farbstoffreste der Formeln (10a) bis (10f) und (11) bis (14) enthalten bevorzugt jeweils mindestens eine Sulfogruppe, insbesondere 1 bis 4 Sulfogruppen und vorzugsweise 1 bis 3 Sulfogruppen.

Als Reaktivreste U kommen insbesondere die oben genannten Reaktivreste in Betracht, wobei die obigen Bevorzugungen gelten.

Bevorzugt sind Farbstoffreste der Formeln (10a) bis (10f), (12) und (14), insbesondere der Formeln (10a) bis (10f) und (14) und vorzugsweise solche der Formeln (10a) bis (10f).

Von besonderer Bedeutung sind Reaktivfarbstoffe der Formel

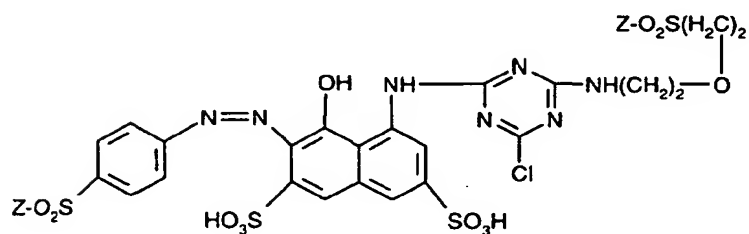




(15d),

5

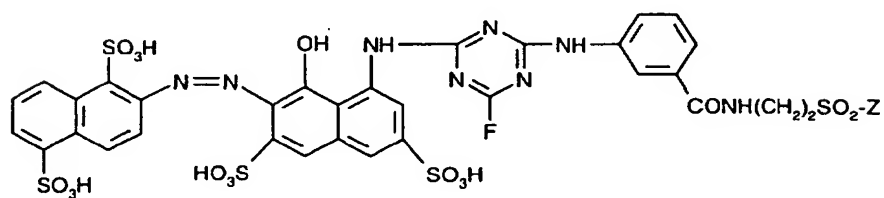
10



(15e),

20

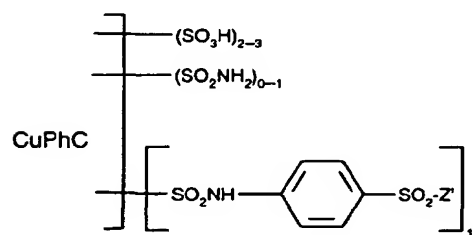
25



(15f),

30

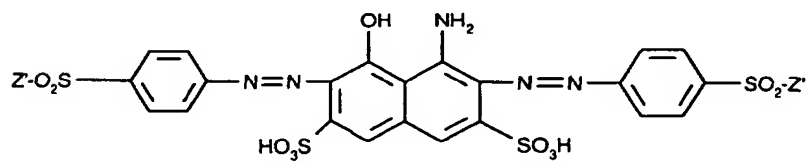
35



(15g),

40

45



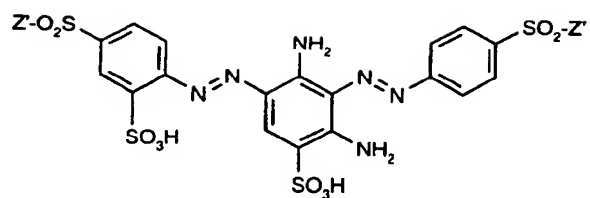
(15h),

50

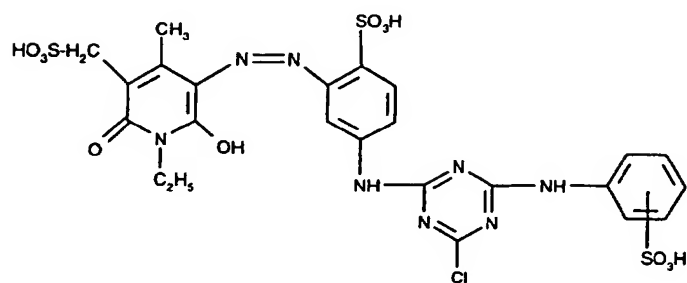
55

60

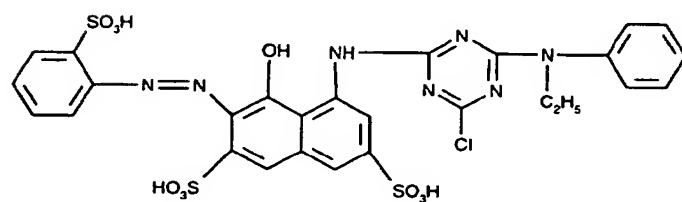
65



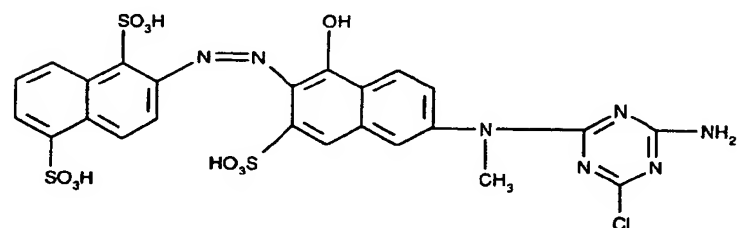
(15i),



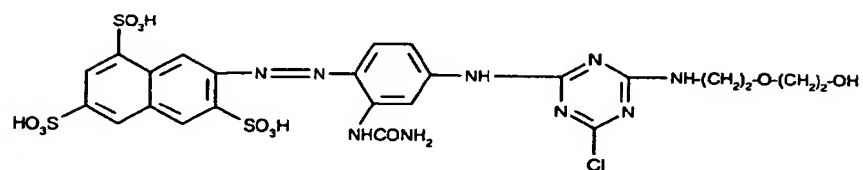
(15j),



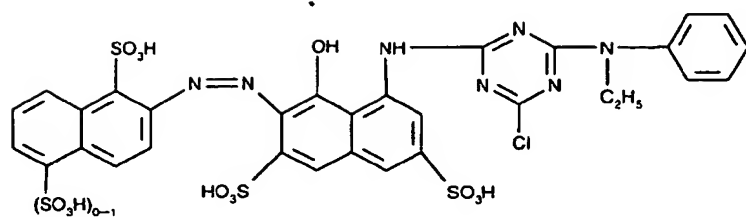
(15k),



(15l),



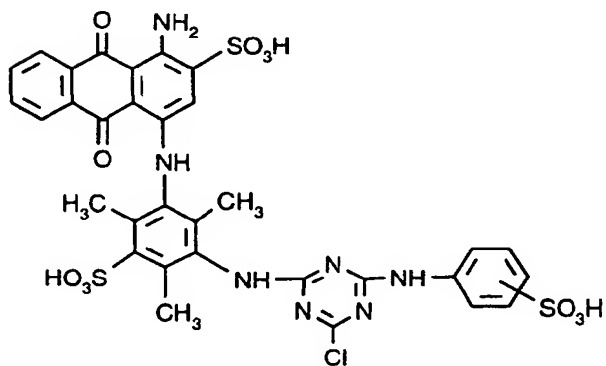
(15m),



(15n),

5

10

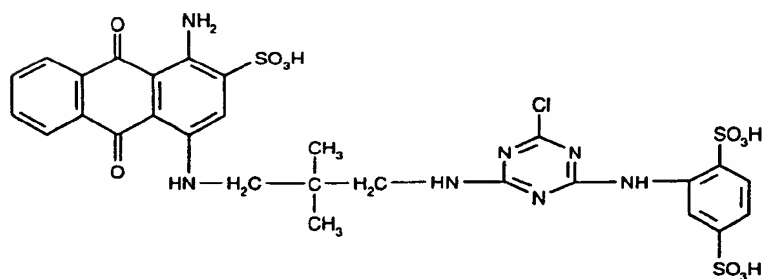


(15o),

15

20

25

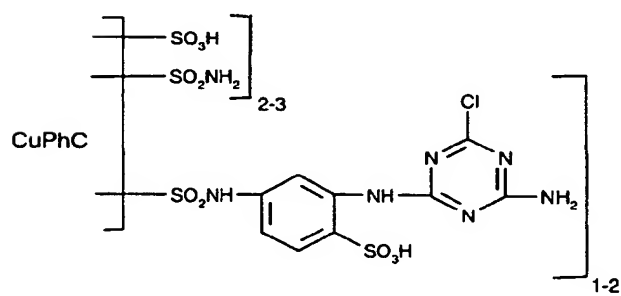


(15p),

30

35

40



(15q),

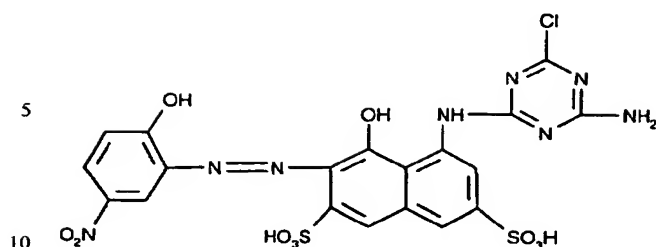
45

50

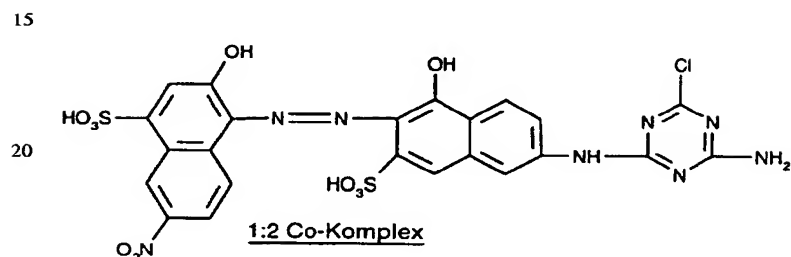
55

60

65



(15r) und

1:2 Cr-Komplex

(15s),

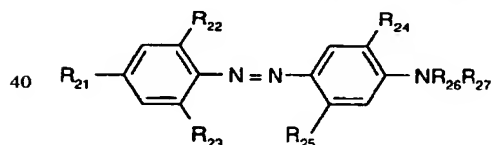
1:2 Co-Komplex

worin

Z und Z' unabhängig voneinander Vinyl oder ein Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ sind, B₁ und B₂ einen C₂-C₆-Alkylenrest, insbesondere 1,3-Propylen oder 1,2-Aethylen bedeuten, und CuPhC ein Kupferphthalocyaninrest ist. Bevorzugt ist hierbei B₁ 1,3-Propylen und B₂ 1,2-Aethylen. Z ist hierbei bevorzugt Vinyl und für Z' ist die Bedeutung als Rest der Formel $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OSO}_3\text{H}$ bevorzugt.

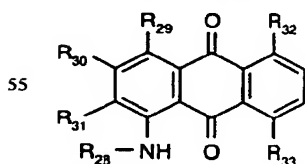
Als Dispersionsfarbstoffe eignen sich für das erfindungsgemässe Verfahren z. B. solche Farbstoffe, welche im Colour Index, 3. Auflage (3. Revision 1987 inclusive Additions and Amendments bis No. 85) unter "Disperse Dyes" beschrieben sind. Es sind beispielsweise carbonsäure- und/oder sulfonsäuregruppenfreie Nitro-, Amino-, Aminoketon-, Ketonimin-, Methin-, Polymethin-, Diphenylamin-, Chinolin-, Benzimidazol-, Xanthen-, Oxazin- oder Cumarinfarbstoffe und insbesondere Anthrachinon- und Azofarbstoffe, wie Mono- oder Disazofarbstoffe.

Eine bevorzugte Gruppe a) der Dispersionsfarbstoffe sind Farbstoffe der Formel



(16),

worin

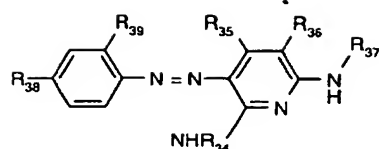
R₂₁ Halogen, Nitro oder Cyano,R₂₂ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,R₂₃ Halogen oder Cyano,R₂₄ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,R₂₅ Wasserstoff, Halogen oder Acylamino, undR₂₆ und R₂₇ voneinander unabhängig C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Acetoxy oder Phenoxy substituiert ist, oder Farbstoffe der Formel

(17),

worin

R₂₈ Wasserstoff, Phenyl oder Phenylsulfoxy ist, wobei der Benzolring im Phenyl und Phenylsulfoxy gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylsulfo substituiert ist,

R₂₉ Amino oder Hydroxy,R₃₀ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy,R₃₁ Wasserstoff oder den Rest $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$,R₃₂ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro undR₃₃ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro bedeuten, oder Farbstoffe der Formel



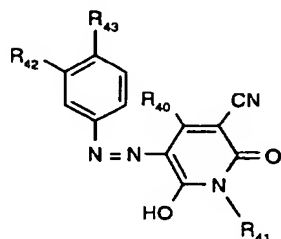
(18),

5

worin

R₃₄ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist,R₃₅ C₁-C₄-Alkyl,R₃₆ Cyano,R₃₇ den Rest der Formel $-(CH_2)_3-O-(CH_2)_2-O-C_6H_5$,R₃₈ Halogen, Nitro oder Cyano, undR₃₉ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano, bedeuten, oder Farbstoffe der Formel

15



(19),

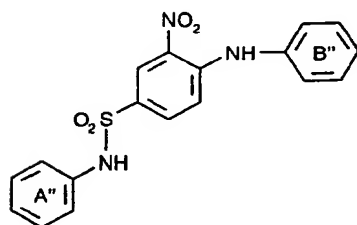
20

worin

R₄₀ C₁-C₄-Alkyl,R₄₁ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist undR₄₂ den Rest $-COOCH_2CH_2OC_6H_5$ und R₄₃ Wasserstoff oderR₄₂ Wasserstoff und R₄₃ $-N=N-C_6H_5$ bedeuten, sind, oder Farbstoffe der Formel

25

30

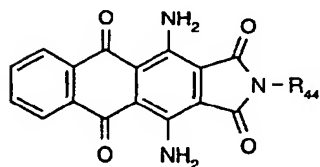


(20),

35

wobei die Ringe A'' und B'' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind, oder Farbstoffe der Formel

40



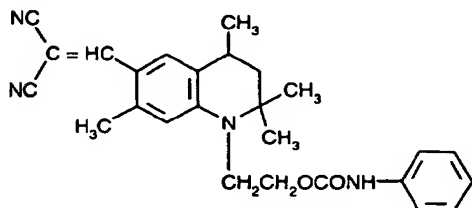
(21),

45

worin

R₄₄ C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder mit Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, oder Farbstoffe der Formel

50



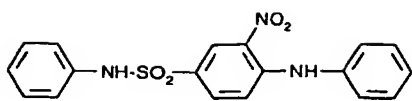
(22).

55

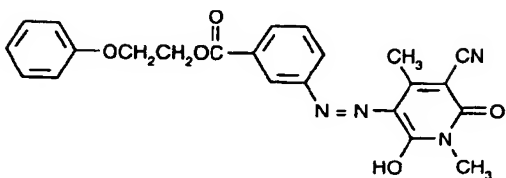
60

Besonders bevorzugt werden als solche Farbstoffe der Gruppe a) in dem erfindungsgemässen Verfahren die Farbstoffe der Formeln

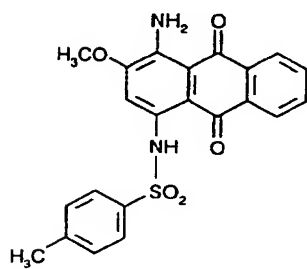
65



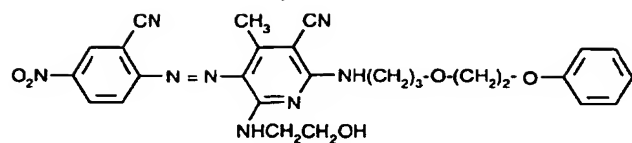
(23a),



(23b),

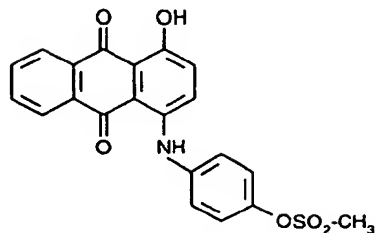


(23c),



(23d),

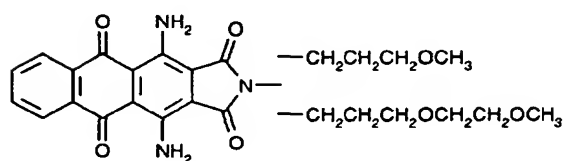
5



(23e),

10

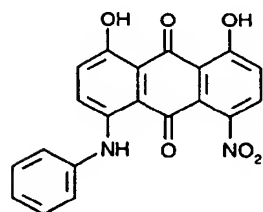
15



(23f),

20

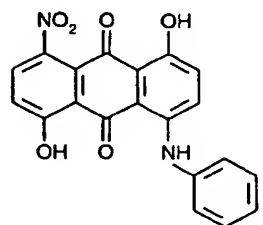
25



(23g) und

30

35



(23h)

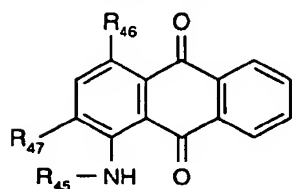
40

45

50

verwendet.

Eine weitere Gruppe b) von bevorzugten Dispersionsfarbstoffen sind Farbstoffe der Formel



(24),

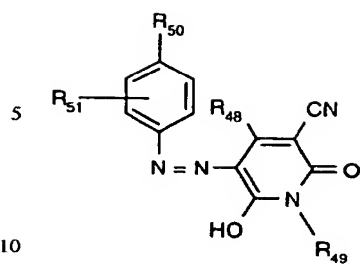
55

60

worin

R₄₅ Wasserstoff oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl,R₄₆ Hydroxy oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Amino, undR₄₇ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenoxy ist, oder Farbstoffe der Formel

65



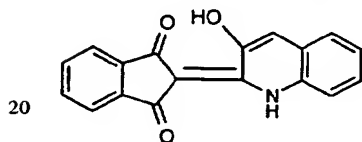
(25),

worin

R₄₈ und R₄₉ C₁-C₄-Alkyl sind,

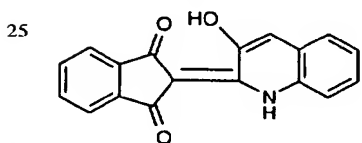
R₅₀ Halogen, und

15 R₅₁ Wasserstoff, Nitro oder Halogen ist, oder Farbstoffe der Formel

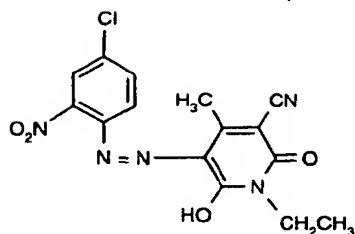


(26).

Interessante Farbstoffe dieser Gruppe b) sind die Farbstoffe der Formeln



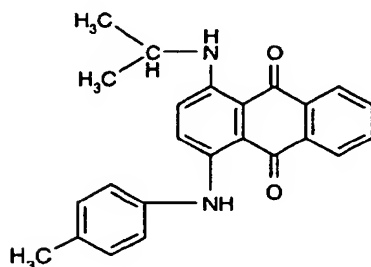
(27a),



(27b),

5

10

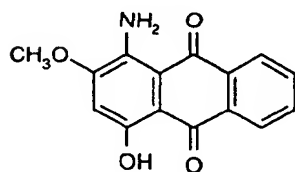


(27c),

15

20

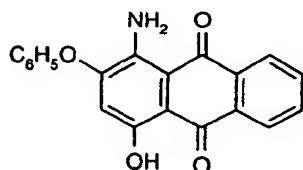
25



(27d) und

30

35

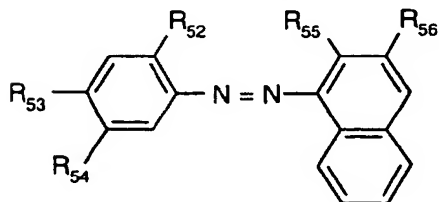


(27e).

40

Als Pigmentfarbstoffe eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren insbesondere organische Pigmente, vorzugsweise solche der Phthalocyanin-, Anthrachinon-, Perinon-, Indigoid-, Thioindigoid-, Dioxazin-, Diketopyrrolpyrrol-, Isoindolinon-, Perylen-, Azo-, Chinacridon- und Metallkomplexreihe, beispielsweise Metallkomplexe von Azo-, Azomethin- oder Methinfarbstoffen, sowie klassische Azofarbstoffe der β -Oxynaphthoesäure- und Acetoacetylidreihe oder Metallsalze von Azofarbstoffen. Beispiele für solche Pigmentfarbstoffe sind im Colour Index, 3. Auflage (3. Revision 1987 inclusive Additions and Amendments bis No. 85) unter "Pigments" aufgeführt. Von besonderem Interesse sind

Besonders bevorzugte Pigmentfarbstoffe sind Farbstoffe der Formel



(28),

55

60

worin

R_{52} Wasserstoff, Halogen, C_1 - C_4 -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, Nitro oder Cyano,

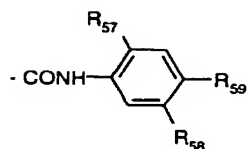
R_{53} Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R_{54} Wasserstoff, Halogen oder Phenylaminocarbonyl,

R_{55} Wasserstoff oder Hydroxy, und

R_{56} Wasserstoff oder ein Rest der Formel

65

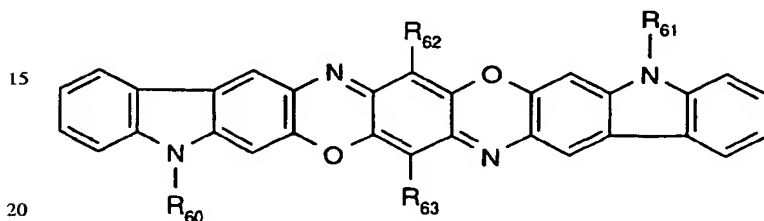


ist, wobei

R₅₇ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

10 R₅₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, und

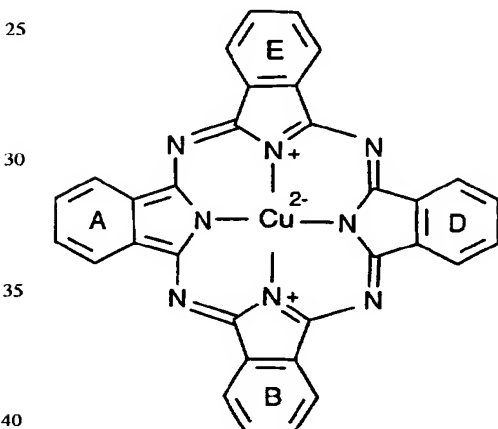
R₅₉ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen ist, oder Farbstoffe der Formel



(29),

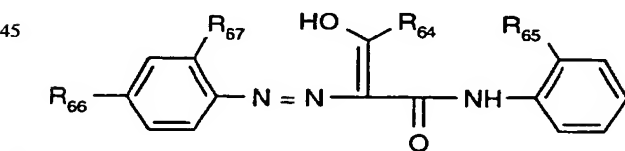
worin

R₆₀ und R₆₁ voneinander unabhängig C₁-C₄-Alkyl und R₆₂ und R₆₃ Halogen sind, oder Farbstoffe der Formel



(30),

wobei die Ringe A, B, D und E unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind, oder Farbstoffe der Formel



(31),

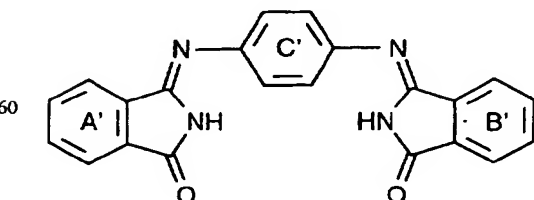
worin

R₆₄ C₁-C₄-Alkyl,

R₆₅ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Cyano,

R₆₆ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

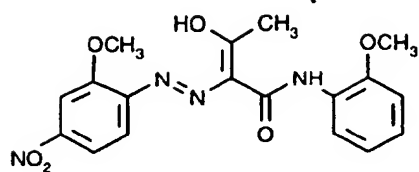
55 R₆₇ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Cyano sind, oder Farbstoffe der Formel



(32),

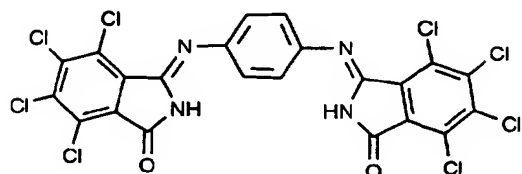
wobei die Ringe A' und B' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind.

Von besonderem Interesse als Pigmentfarbstoffe sind die Farbstoffe der Formeln



(33a),

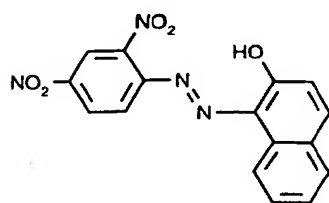
5



(33b),

10

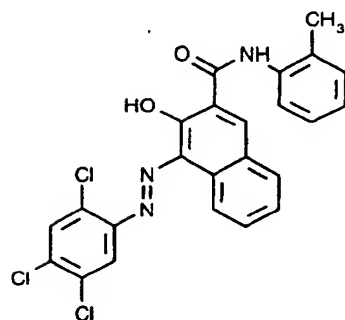
15



(33c),

20

25



(33d),

30

35

40

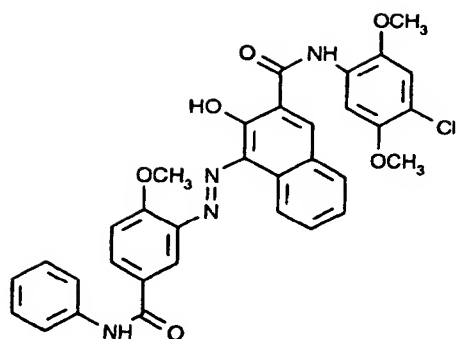
45

50

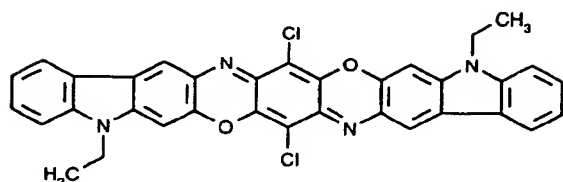
55

60

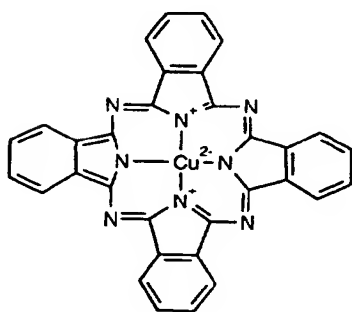
65



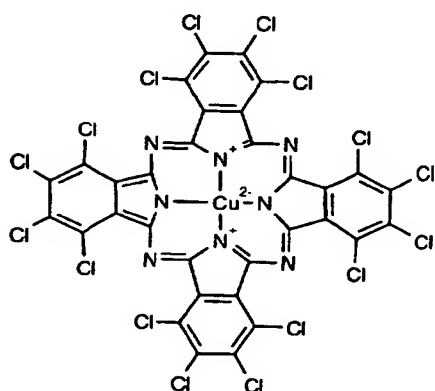
(33e),



(33f),



(33g), und



(33h).

Bevorzugt verwendet man in dem erfindungsgemässen Verfahren Dispersionsfarbstoffe oder Pigmentfarbstoffe, insbesondere Dispersionsfarbstoffe der Gruppen a) und b), vorzugsweise solche der Gruppe b). Bevorzugt sind ferner die Pigmentfarbstoffe.

Die genannten Reaktivfarbstoffe, Dispersionsfarbstoffe und Pigmentfarbstoffe sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Herstellungsverfahren, wie Diazotierungs-, Kupplungs-, Additions- und Kondensationsreaktionen, erhalten werden.

Die in den Tinten verwendeten Farbstoffe, insbesondere die Reaktivfarbstoffe, sollten vorzugsweise salzarm sein, d. h. einen Gesamtgehalt an Salzen von weniger als 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Farbstoffe, enthalten. Reaktivfarbstoffe, die, bedingt durch ihre Herstellung und/oder die nachträgliche Zugabe von Coupagemitteln grössere Salzge-

halte aufweisen, können z. B. durch Membrantrennverfahren, wie Ultrafiltration, Umkehrosmose oder Dialyse, entsalzt werden.

Die Tinten enthalten bevorzugt einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 1 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte. Als untere Grenze ist hierbei eine Grenze von 2,5 Gew.-%, insbesondere 5 Gew.-% und vorzugsweise 10 Gew.-%, bevorzugt.

Bevorzugt sind für das erfindungsgemässe Verfahren solche Tinten, welche eine Viskosität von 1 bis 40 mPa · s (Millipascalsekunde), insbesondere 1 bis 20 mPa · s und vorzugsweise 1 bis 10 mPa · s aufweisen. Von besonderer Bedeutung sind Tinten, welche eine Viskosität von 2 bis 5 mPa · s aufweisen. Ferner sind Tinten von Bedeutung welche eine Viskosität von 10 bis 30 mPa · s aufweisen.

Die Tinten können, u. a. zwecks Einstellung der Viskosität, Verdickungsmittel natürlicher oder synthetischer Herkunft enthalten.

Als Beispiele für Verdickungsmittel seien handelsübliche Alginatverdickungen, Stärkeether oder Johannisbrotkernmehlether, insbesondere Natriumalginat für sich allein oder im Gemisch mit modifizierter Cellulose, insbesondere mit vorzugsweise 20 bis 25 Gewichtsprozent Carboxymethylcellulose, genannt. Als synthetische Verdickungsmittel seien ferner z. B. solche auf Basis von Poly(meth)acrylsäuren oder Poly(meth)acrylamiden genannt.

Die Tinten enthalten solche Verdickungsmittel z. B. in einer Menge von 0,01 bis 2 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 1 Gew.-% und vorzugsweise 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Ferner können die Tinten Puffersubstanzen enthalten, wie z. B. Borax, Borat oder Citrat. Als Beispiele seien Borax, Natriumborat, Natriumtetraborat sowie Natriumcitrat genannt. Sie werden insbesondere in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, vor allem 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet, um einen pH-Wert von z. B. 4 bis 10, vorzugsweise 5 bis 8, einzustellen.

Als weitere Zusätze können die Tinten Tenside, Redispergiermittel oder Feuchthaltemittel enthalten.

Als Tenside kommen die handelsüblichen anionischen oder nichtionogenen Tenside in Betracht. Als Redispergiermittel ist z. B. Betain zu erwähnen. Als Feuchthaltemittel wird bevorzugt eine Mischung von Na-Lactat (vorteilhafterweise in Form einer 50 bis 60%-igen wässrigen Lösung) und Glycerin und/oder Propylenglykol in Mengen von vorzugsweise 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 20 Gew.-%, in den erfindungsgemäss eingesetzten Tinte verwendet.

Gewünschtenfalls können die Tinten noch Säurespender wie Butyrolacton oder Natriumhydrogenphosphat, Konservierungsmittel, Pilz- und/oder Bakteriewachstum hemmende Stoffe, schaumdämpfende Mittel, Sequestrierer, Emulgatoren, wasserunlösliche Lösungsmittel, Oxidationsmittel oder Entlüftungsmittel enthalten.

In Betracht kommen als Konservierungsmittel vor allem formaldehydabgebende Mittel, wie z. B. Paraformaldehyd und Trioxan, vor allem wässrige, etwa 30 bis 40-gewichtsprozentige Formaldehydlösungen, als Sequestrierer z. B. nitrilotriessigsäures Natrium, ethyldiamintetraessigsäures Natrium, vor allem Natrium-Polymethaphosphat, insbesondere Natrium-Hexamethaphosphat, als Emulgatoren vor allem Addukte aus einem Alkylenoxid und einem Fettalkohol, insbesondere einem Addukt aus Oleylalkohol und Ethylenoxid, als wasserunlösliche Lösungsmittel hochsiedende, gesättigte Kohlenwasserstoffe, vor allem Paraffine mit einem Siedebereich von etwa 160 bis 210°C (sogenannte Lackbenzine), als Oxidationsmittel z. B. eine aromatische Nitroverbindung, vor allem eine aromatische Mono- oder Dinitrocarbonsäure oder -sulfonsäure, die gegebenenfalls als Alkylenoxidaddukt vorliegt, insbesondere eine Nitrobenzolsulfonsäure und als Entlüftungsmittel z. B. hochsiedende Lösungsmittel, vor allem Terpentinöle, höhere Alkohole, vorzugsweise C₈- bis C₁₀-Alkohole, Terpenalkohole oder Entlüftungsmittel auf Basis von Mineral- und/oder Silikonölen, insbesondere Handelsformulierungen aus etwa 15 bis 25 Gewichtsprozent eines Mineral- und Silikonölgemisches und etwa 75 bis 85 Gewichtsprozent eines C₈-Alkohols wie z. B. 2-Ethyl-n-hexanol. Diese werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, verwendet.

Weiterhin können die Tinten anionische Copolymere, nichtionogene Blockpolymere oder Dispergiermittel enthalten. Dies trifft insbesondere für die mindestens einen Pigmentfarbstoff oder vorzugsweise mindestens einen Dispersionsfarbstoff enthaltenden Tinten zu.

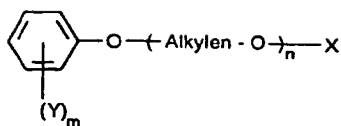
Als anionisches Copolymer kommen für die Tinten vor allem Copolymere auf Basis von Acrylsäure, Methacrylsäure oder Maleinsäure in Betracht. Unter diesen sind solche bevorzugt, welche durch Polymerisation von Acryl- und/oder Methacrylsäure und einem oder mehreren copolymerisierbaren Monomeren ausgewählt aus der Gruppe Maleinsäure, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, Allylamin- oder Diallylamin-Derivat, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinyl-N-methyl-formamid, N-Vinyl-N-methyl-acetamid, N-Vinyl-N-ethyl-acetamid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylnitril, Styrol, Methacrylnitril, Acrylamid, Methacrylamid und N-Mono/N-N-Di-C₁-C₁₀-Alkyl-(meth)acrylamid erhältlich sind.

Besonders bevorzugt sind anionischen Copolymere welche durch Copolymerisation von Acryl- oder Methacrylsäure und Styrol erhältlich sind.

Ganz besonders bevorzugt sind Acryl- und Methacrylsäure-Styrol-Copolymere mit einem Molekulargewicht von 3000 bis 16000, insbesondere von 3000 bis 10000.

Als nichtionogene Blockpolymere eignen sich für die Tinten vor allem Alkylenoxid-Kondensationsprodukte wie z. B. Ethylenoxidaddukte an Polypropylenoxid (sogenannte EO-PO-Blockpolymere) und Propylenoxidaddukte an Polyethylenoxid (sogenannte umgekehrte EO-PO-Blockpolymere), und Blockpolymere, welche durch Anlagerung von Styrol an Polypropylen- und/oder Polyethylenoxid erhältlich sind. Bevorzugt sind Ethylen-Propylenoxid-Blockpolymere mit Molekulargewichten zwischen 2000 und 20000, vor allem zwischen 8000 und 16000, und einem Ethylenoxidgehalt im Gesamtmolekül von 30 bis 80%, insbesondere von 60 bis 80%.

Als Dispergiermittel kommen in Betracht vor allem anionische Dispergatoren aus der Gruppe der (ba) sauren Ester oder deren Salze von Alkylenoxidaddukten der Formel



worin

X den Säurerest einer anorganischen, Sauerstoff enthaltenden Säure, wie z. B. Schwefelsäure oder vorzugsweise Phosphorsäure, oder auch den Rest einer organischen Säure, und

10 Y C₁-C₁₂-Alkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten, "Alkylen" für den Ethylenrest oder Propylenrest steht, und m 1 bis 4, und n 4 bis 50 sind,

(bb) Polystyrolsulfonate,

(bc) Fettsäuretauride,

(bd) alkylierten Diphenyloxid -mono- oder di-sulfonate,

15 (be) Sulfonate von Polycarbonsäureestern,

(bf) mit einer organischen Dicarbonsäure, oder einer anorganischen mehrbasischen Säure in einen sauren Ester überführten Anlagerungsprodukt von 1 bis 60, vorzugsweise 2 bis 30 Mol Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an Fettamine, Fettamide, Fettsäuren oder Fettalkohole je mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen oder an drei- bis sechswertige Alkanole mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,

20 (bg) Ligninsulfonate,

(bh) Naphthalinsulfonate, und

(bi) Formaldehyd-Kondensationsprodukte.

Als Ligninsulfonate (bg) werden vor allem solche Ligninsulfonate oder deren Alkalimetallsalze eingesetzt, deren Gehalt an Sulfogruppen 25 Gew.-% nicht übersteigt. Bevorzugt sind Ligninsulfonate mit einem Gehalt von 5 bis 15 Gew.-% an Sulfogruppen.

Als Formaldehydkondensationsprodukte (bi) kommen z. B. Kondensationsprodukte von Ligninsulfonaten und/oder Phenol und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit aromatischen Sulfonsäuren, wie z. B. Kondensationsprodukte von Ditolylethersulfonaten und Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure mit Formaldehyd und/oder Naphthol- oder Naphthylaminosulfonsäuren mit Formaldehyd, Kondensationsprodukte von Phenolsulfonsäuren und/oder sulfoniertem Dihydroxydiphenylsulfon und Phenolen bzw. Kresolen mit Formaldehyd und/oder Harnstoff sowie Kondensationsprodukte von Diphenyloxid-disulfonsäure-Derivaten mit Formaldehyd in Betracht.

Bevorzugt als (bi) sind

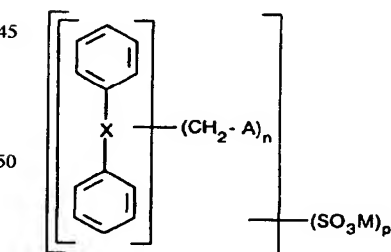
35 - Kondensationsprodukte von Ditolylethersulfonaten und Formaldehyd wie sie z. B. in US-A-4,386,037 beschrieben sind,

- Kondensationsprodukte von Phenol und Formaldehyd mit Ligninsulfonaten, wie sie z. B. in US-A-3,931,072 beschrieben sind,

- Kondensationsprodukte von Naphthol-(2)-sulfonsäure-6, Kresol, Natriumbisulfit und Formaldehyd [vgl. FIAT-Report 1013 (1946)], und

40 - Kondensationsprodukte aus Diphenylderivaten und Formaldehyd, wie sie z. B. in US-A-4,202,838 beschrieben sind.

Besonders bevorzugt als (bi) ist die Verbindung der Formel



55 worin

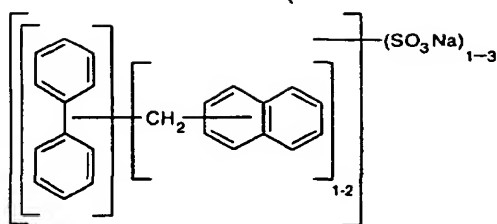
X die direkte Bindung oder Sauerstoff,

A den Rest einer aromatischen Verbindung, welcher mittels eines Ringkohlenstoffatoms an die Methylengruppe gebunden ist,

M Wasserstoff oder ein salzbildendes Kation, z. B. ein Alkalimetall, Erdalkalimetall oder Ammonium und

60 n und p unabhängig voneinander eine Zahl von 1 bis 4 bedeuten.

Ganz besonders bevorzugt als (bi) ist die Verbindung der Formel



worin $(\text{SO}_3\text{Na})_{1-3}$ einen durchschnittlichen Sulfonierungsgrad von 1 bis 3 bedeutet.

Die obigen Dispergiermittel sind bekannt oder können in Analogie zu bekannten Verbindungen nach allgemein bekannten Verfahren hergestellt werden.

Der Gesamtgehalt an anionischem Copolymer, nichtionogenem Blockpolymer und Dispergiermittel in der erfindungsgemässen Tinte beträgt z. B. 3 bis 9 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Das Verhältnis: anionisches Copolymer : nichtionogenes Blockpolymer : Dispergiermittel in der fertiggestellten Tinte kann dabei in breitem Rahmen variieren, z. B. 1,5 : 0,5 : 1; 1 : 0,5 : 1,5; 1 : 1 : 1; 1 : 0 : 1; 1 : 1 : 0; 1 : 0 : 0; 0 : 1 : 1 oder 0 : 0 : 1.

Bevorzugt sind Tinten, welche anionisches Copolymer und nichtionogenes Blockpolymer oder anionisches Copolymer und Dispergiermittel oder nichtionogenes Blockpolymer und Dispergiermittel enthalten.

Besonders bevorzugt sind Tinten, welche anionisches Copolymer, nichtionogenes Blockpolymer und Dispergiermittel enthalten.

Die Tinten enthalten bevorzugt N-Methyl-2-pyrrolidon, Diethylenglykol, Glycerin oder insbesondere 1,2-Propylen-glykol, üblicherweise in einer Menge von 2 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 25 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte.

Weiterhin können die Tinten, insbesondere die Reaktivfarbstoffe enthaltenden Tinten, noch Lösungsvermittler, wie z. B. ϵ -Caprolactam, enthalten.

Die Tinten können in üblicher Weise durch Mischen der einzelnen Bestandteile in der gewünschten Menge Wasser hergestellt werden.

Das erfindungsgemässe Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien kann mit an und für sich bekannten für den textilen Druck geeigneten Tintenstrahldruckern ausgeführt werden.

Im Falle des Tintenstrahldruck-Verfahrens werden einzelne Tropfen der Tinte kontrolliert aus einer Düse auf ein Substrat gespritzt. Ueberwiegend werden hierzu die kontinuierliche Ink-Jet-Methode sowie die Drop on demand-Methode verwendet. Im Falle der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode werden die Tropfen kontinuierlich erzeugt, wobei nicht für den Druck benötigte Tropfen in einen Auffangbehälter abgeleitet und rezykliert werden. Im Falle der Drop on demand-Methode hingegen werden Tropfen nach Wunsch erzeugt und gedruckt; d. h. es werden nur dann Tropfen erzeugt, wenn dies für den Druck erforderlich ist. Die Erzeugung der Tropfen kann z. B. mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes oder mittels thermischer Energie (Bubble Jet) erfolgen. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren der Druck mittels eines Piezo-Inkjet-Kopfes. Bevorzugt ist für das erfindungsgemässe Verfahren ferner der Druck nach der kontinuierlichen Ink-Jet-Methode.

Als textile Fasermaterialien kommen insbesondere hydroxylgruppenhaltige Fasermaterialien in Betracht. Bevorzugt sind cellulosehaltige Fasermaterialien, die ganz oder teilweise aus Cellulose bestehen. Beispiele sind natürliche Fasermaterialien wie Baumwolle, Leinen oder Hanf und regenerierte Fasermaterialien wie z. B. Viskose sowie Lyocell. Besonders bevorzugt sind hierbei Viskose oder vorzugsweise Baumwolle. Die genannten Fasermaterialien liegen vorzugsweise als flächige textile Gewebe, Gewirke oder Bahnen vor. Bevorzugt erfolgt das Bedrucken dieser Fasermaterialien mit Reaktivfarbstoffe enthaltenden Tinten.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung erfolgt vor dem Bedrucken mit Reaktivfarbstoffe enthaltenden Tinten eine Vorbehandlung des Fasermaterials, worin man das zu bedruckende Fasermaterial zuerst mit einer wässrigen alkalischen Flotte behandelt und das behandelte Fasermaterial gegebenenfalls trocknet.

Die wässrige alkalische Flotte enthält mindestens eine der üblichen Basen, welche in konventionellen Reaktivdruckverfahren zur Fixierung der Reaktivfarbstoffe eingesetzt werden. Die Base wird z. B. in einer Menge von 10 bis 100 g/l Flotte, vorzugsweise 10 bis 50 g/l Flotte, eingesetzt. Als Base kommen beispielsweise Natriumcarbonat, Natriumhydroxid, Dinatriumphosphat, Trinatriumphosphat, Natriumacetat, Natriumpropionat, Natriumhydrogencarbonat, wässriges Ammoniak oder Alkalispender, wie z. B. Natriumchloracetat oder Natriumformiat in Betracht. Vorzugsweise wird Natriumhydrogencarbonat, Natriumcarbonat oder eine Mischung aus Wasserglas und Natriumcarbonat verwendet. Der pH-Wert der alkalischen Flotte beträgt in der Regel 7,5 bis 13,5, vorzugsweise 8,5 bis 12,5. Die wässrige alkalische Flotte kann ausser den Basen weitere Zusätze, z. B. Hydrotropiermittel, enthalten. Als Hydrotropiermittel wird bevorzugt Harnstoff verwendet, der z. B. in einer Menge von 25 bis 200 g/l Flotte, vorzugsweise 50 bis 150 g/l Flotte eingesetzt wird. Vorzugsweise wird das Fasermaterial nach der obigen Vorbehandlung getrocknet.

Die wässrige alkalische Flotte kann jedoch auch gleichzeitig oder vor oder nach dem Drucken mit der den Reaktivfarbstoff enthaltenden Tinte aufgebracht werden.

Nach dem Bedrucken wird das Fasermaterial vorteilhafterweise getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen bis 150°C, insbesondere 80 bis 120°C, und anschliessend einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um den Druck zu vervollständigen, bzw. den Farbstoff zu fixieren.

Die Hitzebehandlung kann z. B. durch ein Warmverweilverfahren, einen Thermosolierprozess oder vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren durchgeführt werden.

Beim Dämpfverfahren wird das bedruckte Fasermaterial z. B. einer Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf, zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 95 bis 180°C, vorteilhafterweise im Sattedampf, un-

terzogen.

Im Anschluss wird das bedruckte Fasermaterial in der Regel in üblicher Weise mit Wasser ausgewaschen um nichtfixierten Farbstoff zu entfernen.

Als weitere Fasermaterialien seien z. B. Wolle, Seide, Polyvinyl, Polyacrylnitril, Polyamid, Aramid, Polypropylen, Polyester oder Polyurethan genannt. Bevorzugt sind hierbei polyesterhaltige Fasermaterialien. Als polyesterhaltige Fasermaterialien kommen solche Materialien in Betracht, die ganz oder teilweise aus Polyester bestehen. Beispiele sind Celluloseesterfasern, wie z. B. Cellulose-2½-acetatfasern und -triacetatfasern, und besonders lineare Polyesterfasern, die gegebenenfalls auch sauer modifiziert sind, welche z. B. durch Kondensation von Terephthalsäure mit Ethylenglykol oder von Isophthalsäure oder Terephthalsäure mit 1,4-Bis(hydroxymethyl)-cyclohexan erhalten werden, sowie Fasern aus Mischpolymeren von Terephthal- und Isophthalsäure mit Ethylenglykol. Geeignet sind weiter polyesterhaltige Mischfasermaterialien, d. h. Mischungen aus Polyester und anderen Fasern. Bevorzugt erfolgt das Bedrucken dieser Fasermaterialien mit Dispersionsfarbstoffe enthaltenden Tinten, insbesondere sublimierbaren Dispersionsfarbstoffen. Von besonderem Interesse sind hierbei Tinten, welche Dispersionsfarbstoffe der oben angegebenen Gruppe b) enthalten.

Das Fasermaterial wird nach dem Bedrucken bei Temperaturen bis 150°C, vorzugsweise 800 bis 120°C getrocknet. Die anschliessend Fixierung des Fasermaterials geschieht im allgemeinen durch Trockenhitze (Thermofixierung) oder überhitzten Wasserdampf unter atmosphärischem Druck (HT-Fixierung). Die Fixierung kann dabei z. B. unter folgenden Bedingungen durchgeführt werden:

- Thermofixierung: 1 bis 2 Minuten bei 190 bis 230°C.
- HT-Fixierung: 4 bis 9 Minuten bei 170 bis 190°C

Ein weiteres Druckverfahren stellt der Transferdruck dar, welcher für die mindestens einen Dispersionsfarbstoff enthaltenden Tinten geeignet ist. Hierbei erfolgt der Druck auf ein Zwischenmedium, von welchem anschliessend, durch Hitze, der Druck auf das Fasermaterial übertragen wird.

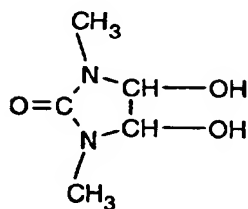
Als Zwischenmedium kann z. B. Papier verwendet werden. Besonders geeignete Fasermaterialien sind z. B. synthetische oder regenerierte Fasermaterialien, wie Polyamid, Polyester und Polyacrylnitril, insbesondere Polyester. Für diese Fasermaterialien gelten die oben angegebenen Bevorzugungen.

Gemäss diesem Verfahren wird die Tinte mittels eines Ink-Jet Druckers auf das Zwischenmedium, z. B. Papier, gedruckt. Anschliessend wird dieses vorzugsweise getrocknet. Dann wird das Zwischenmedium mit der bedruckten Seite mit dem Fasermaterial in Kontakt gebracht, mit oder ohne mechanischen Druck, und der Uebergang des Farbstoffs vom bedruckten Zwischenmedium erfolgt durch Erhitzen, wie z. B. auf eine Temperatur von 150 bis 250°C, insbesondere 170 bis 210°C. Im Anschluss an den Druckprozess kann, falls gewünscht, das bedruckte Fasermaterial in üblicher Weise ausgewaschen werden.

Für die Tinten und deren Zusätze gelten die weiter oben für die Dispersionsfarbstoffe enthaltenden Tinten angegebenen Bevorzugungen. Für diese Art des Drucks sind insbesondere die weiter oben angegebenen Dispersionsfarbstoffe der Gruppe b) geeignet.

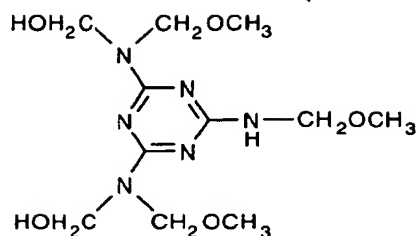
Die einen Pigmentfarbstoff enthaltenden Tinten werden vorzugsweise zusammen mit einem Binder auf das Fasermaterial aufgebracht, wobei die Tinte gleichzeitig mit dem Binder oder vor oder nach dem Binder appliziert werden kann. Als Binder kommen z. B. Acrylpolymerisate, wie z. B. Poly(meth)acrylsäureester, Poly(meth)acrylamid oder die Mischpolymerisate von (Meth)acrylsäureestern oder (Meth)acrylamid mit geeigneten Comonomeren, wie z. B. Malein-, Fumar-, Itacon-, Mesacon-, Citracon-, Vinylessig-, Vinyloxyessig-, Vinylpropion-Croton-, Aconit-, Allylessig-, Allyloxyessig-, Allylmalon-, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfon-, Glutacon- oder Allylbernsteinsäure oder mit Estern dieser Säuren, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, (Meth)acrolein, N-Vinyl-N-methylacetamid, Vinylcarprolactam, Styrolerivate oder Vinylphosphonsäure; Polyamiderivate; Kunstharzdispersionen; Mischpolymerisate auf Vinylbasis; Diamid-Aldehyd-Vorkondensate; Mischpolymerisate enthaltend N-Vinylactam oder Polymerisate auf Butadienbasis, in Betracht. Als Comonomere geeignet sind insbesondere die Ester von den obengenannten Säuren mit C₁-C₆-Alkoholen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, Isopropyl- oder Butylalkohol.

Ferner können für den Druck mit Bindern auch zusätzlich Vernetzer verwendet werden. Diese können gleichzeitig mit den Bindern oder vor oder nach den Bindern auf das Fasermaterial aufgebracht werden. Als Vernetzer eignen sich z. B. wasserlösliche Melamin-, Formaldehyd-Melamin- und Formaldehyd-Harnstoffharze oder Vorkondensate, wie Trimethylolmelamin, Hexamethylolmelamin oder Dimethylolharnstoff oder wasserlösliche Formaldehyd-(Vor)kondensationsprodukte mit Formamid, Thioharnstoff, Guanidin, Cyanamid, Dicyandiamid und/oder wasserlöslichen organischen Sulfonaten wie z. B. Natriumsalz der Naphthalinsulfonsäure, oder Glyoxalharnstoffderivate, wie z. B. die Verbindung der Formel

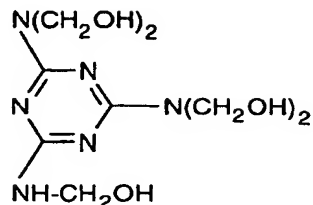


und vor allem N-Methylolderrivate von stickstoffhaltigen Verbindungen wie z. B. gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte oder N-Methylol-Harnstoff Verbindungen.

Beispiele für die gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte sind die Verbindungen der Formeln

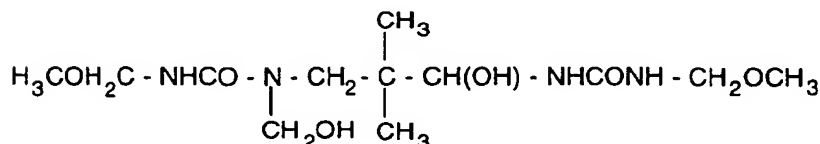
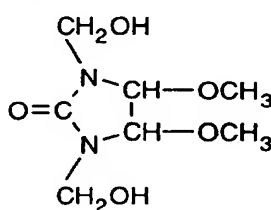
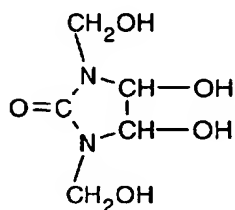


oder



Bei den gegebenenfalls veretherten N-Methylol-Harnstoff-Verbindungen handelt es sich z. B. um gegebenenfalls nachträglich veretherte Umsetzungsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff oder Harnstoffderivaten, wobei als Harnstoffderivate beispielsweise cyclische Ethylen- oder Propylen-Harnstoffe, die in der Alkylengruppe auch Substituenten wie Hydroxylgruppen enthalten können, Urone oder gegebenenfalls substituierte Triazonharze in Frage kommen.

Beispiele für entsprechende N-Methylol-Harnstoff-Verbindungen sind gegebenenfalls modifizierte N-Methylol-Hydroxyethylenharnstoff-Produkte, z. B. die Verbindungen der Formel



oder Methylolierungsprodukte auf Basis von Propylenharnstoff oder Ethylenharnstoff/Melamin.

Bevorzugte Vernetzer sind gegebenenfalls modifizierte N-Methylol-Hydroxyethylenharnstoff-Verbindungen, Methylolierungsprodukte auf Basis von Propylenharnstoff oder Ethylenharnstoff/Melamin und insbesondere gegebenenfalls veretherte Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukte. Es können auch Mischungen von zwei oder mehreren verschiedenen wasserlöslichen Vernetzern verwendet werden, z. B. eine aus einem unverätherten und einem nur teilweise veretherten Melamin/Formaldehyd-Kondensationsprodukt bestehende Mischung. Gewünschtenfalls können noch Vernetzungskatalysatoren verwendet werden.

Als Vernetzungskatalysatoren kommen für das erfindungsgemässe Verfahren z. B. alle üblicherweise als Katalysator für die Knitter- und Krumpffreiausrüstung verwendeten Mittel in Frage, wie sie aus dem Textilhilfsmittelkatalog 1991, Konradin Verlag R. Kohlhammer, Leinfelden-Echterdingen 1991, bekannt sind. Beispiele für geeignete Vernetzungskatalysatoren sind anorganische Säuren, z. B. Phosphorsäure; Lewis-Säuren, z. B. Zinkchlorid, Zirkonoxychlorid, NaBF_4 , AlCl_3 , MgCl_2 ; Ammoniumsalze, z. B. Ammoniumsulfat, Ammoniumchlorid; oder Hydrohalogenide, insbesondere Hydrochloride organischer Amine, z. B. $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3 \cdot \text{HCl}$. Bevorzugt ist die Verwendung von Ammoniumsalzen oder magnesiumhaltigen Lewis-Säuren und insbesondere von Ammoniumchlorid oder Magnesiumchlorid.

Beim Bedrucken des Fasermaterials werden der Pigmentfarbstoff, der Binder und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel, wie z. B. der Vernetzer, auf das Fasermaterial aufgebracht. Die Aufbringung des Binders und der Hilfsmittel erfolgt in der Regel in Form von wässrigen Präparationen.

Das Fasermaterial wird nach dem Bedrucken vorteilhafterweise getrocknet, vorzugsweise bei Temperaturen bis 150°C , insbesondere 80 bis 120°C , und anschliessend einem Hitzebehandlungsprozess unterworfen, um den Druck zu vervollständigen, bzw. den Farbstoff zu fixieren.

Die Hitzebehandlung kann durch ein Warmverweilverfahren, einen Thermosolierprozess oder vorzugsweise durch ein Dämpfverfahren (HT-Fixierung) durchgeführt werden.

Beim Dämpfverfahren wird das bedruckte Fasermaterial einer Behandlung in einem Dämpfer mit gegebenenfalls überhitztem Dampf, zweckmässigerweise bei einer Temperatur von 95 bis 210°C , vorteilhafterweise 100 bis 180°C unterzogen.

Vorzugsweise wird das bedruckte Fasermaterial bei der HT-Fixierung während 2 bis 5 Minuten bei 150 bis 170°C behandelt.

Die Fertigstellung der Drucke durch den sogenannten Thermosolierprozess kann nach einer oder ohne Zwischentrocknung, z. B. bei einer Temperatur von 100 bis 210°C erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Thermosolierung bei einer Temperatur von 120 bis 210°C , insbesondere 140 bis 180°C . Je nach der Temperatur kann die Thermosolierung 20 Sekunden bis 5 Minuten, vorzugsweise 30 Sekunden bis 4 Minuten dauern. Üblicherweise wird die Thermosolierung während 1 bis 2 Minuten bei 190 bis 210°C durchgeführt.

Im Anschluss an den Druckprozess kann das bedruckte Fasermaterial in üblicher Weise ausgewaschen werden, um nichtfixierten Farbstoff zu entfernen. Man behandelt dazu das Fasermaterial beispielsweise bei 40°C bis Kochtemperatur mit Wasser, welchem gegebenenfalls eine Seife oder ein synthetisches Waschmittel zugesetzt werden kann.

Sowohl der Ink-Jet Druck, als auch die nachfolgende Trocknung und die Fixierung können auch in einem einzigen

Schritt ausgeführt werden. Gemeint ist hiermit insbesondere, dass diese Schritte kontinuierlich ausgeführt werden. D.h. dass hintereinander Apparaturen für den Ink-Jet Druck, die Trocknung und die Fixierung angebracht sind, durch welche das zu bedruckende Fasermaterial kontinuierlich hindurch bewegt wird. Die Apparaturen für den Ink-Jet Druck, die Trocknung und die Fixierung können auch in einer einzigen Maschine vereint sein. Das Fasermaterial wird kontinuierlich durch diese Maschine transportiert und ist dann nach Verlassen dieser Maschine fertiggestellt. Die Trocknung kann hierbei z. B. mittels thermischer Energie (wie z. B. oben angegeben) oder insbesondere mittels Infrarotstrahlung (IR) erfolgen. Die Fixierung kann hierbei z. B. mittels Ultraviolettstrahlung (UV) oder mittels thermischer Energie (wie z. B. oben angegeben) erfolgen. Selbstverständlich kann auch der Ink-Jet Druck separat erfolgen und Trocknung und Fixierung werden wie oben angegeben kontinuierlich, z. B. in einer einzigen Maschine, ausgeführt.

Mit den oben genannten Druckverfahren ist es möglich, die Fasermaterialien sowohl in einer einzigen Nuance als auch in voneinander verschiedenen Nuancen zu bedrucken. Erfolgt das Bedrucken in einer Nuance, so kann das Bedrucken des Fasermaterials ganzflächig oder auch mit einem Muster erfolgen. Hierzu reicht naturgemäß die Verwendung einer einzigen Tinte; die gewünschte Nuance kann jedoch auch durch den Druck mit mehreren Tinten mit voneinander verschiedenen Nuancen erstellt werden. Soll ein Druck auf dem Fasermaterial erstellt werden, welcher mehrere voneinander verschiedene Nuancen aufweist, so erfolgt das Bedrucken des Fasermaterials mit mehreren Tinten, welche jeweils die gewünschte Nuance aufweisen oder so gedruckt werden, dass die jeweilige Nuance erstellt wird (z. B. dadurch, dass Tinten mit verschiedenen Nuancen übereinander auf das Fasermaterial gedruckt werden und so die zu erzielende Nuance ergeben).

Ferner ist es möglich, ein flächiges Fasermaterial beidseitig zu bedrucken. Hierbei kann z. B. eine Seite des Fasermaterials in einer Nuance bedruckt werden, z. B. ganzflächig, und die andere Seite des Fasermaterials wird mit einem Muster in einer oder mehreren voneinander verschiedenen Nuancen bedruckt. Selbstverständlich kann prinzipiell diese Seite auch ebenfalls ganzflächig in einer Nuance bedruckt werden. Ein solches Verfahren kann z. B. so ausgeführt werden, dass an jeder Seite des zu bedruckenden flächigen Fasermaterials einer oder mehrere Druckköpfe vorhanden sind. Es werden dann beide Seiten des Fasermaterials gleichzeitig bedruckt. Die Druckköpfe der jeweiligen Seite des Fasermaterials können sich direkt gegenüberstehen oder auch seitlich versetzt voneinander installiert sein. Üblicherweise wird das Fasermaterial zwischen diesen Druckköpfen hindurch bewegt. Mit dieser Ausführungsform lassen sich interessante Effekte erzielen, welche sich insbesondere beim Umschlagen des flächigen Fasermaterials erkennen lassen.

Eine weitere interessante Ausführungsform betrifft das sogenannte Imaging. Hierbei wird eine Vorlage, d. h. ein Bild welches mit dem Druck nachgestellt werden soll, digitalisiert, z. B. mittels einer Videokamera oder einem Scanner. Das digitalisierte Bild wird auf einen Computer übertragen, welcher dann mittels eines Ink-Jet Druckers das Bild auf das Fasermaterial druckt. Selbstverständlich kann das digitalisierte Bild auch bereits in dem Computer gespeichert sein, so dass die Digitalisierung entfällt. So kann ein zu druckendes Bild z. B. am Computer mit Graphik-Software erstellt worden sein. Bei dem zu druckenden Bild kann es sich z. B. auch um Buchstaben, Zahlen, Wörter, jegliche Muster oder auch komplexe verschiedenfarbige Bilder handeln. Verschiedenfarbige Bilder können z. B. durch Verwendung von mehreren Tinten mit voneinander verschiedenen Nuancen erstellt werden. Besonders bevorzugt werden für diese Ausführungsform solche Tinten verwendet, welche sublimierbare Dispersionsfarbstoffe, insbesondere solche der obigen Gruppe b), enthalten.

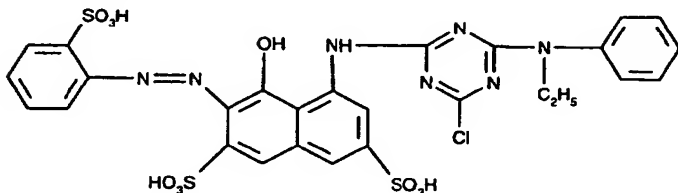
Die nach dem erfindungsgemässen Verfahren erhältlichen Drucke weisen gute Allgemeinechtheiten auf; sie besitzen z. B. eine hohe Faser-Farbstoff-Bindungsstabilität sowohl im sauren als auch im alkalischen Bereich, eine gute Lichteichtheit, gute Nassechtheiten, wie Wasser-, Wasch-, Seewasser-, Überfärbe- und Schweißsechtheit, eine gute Chlorechtheit, Reibechtheit, Bügelechtheit und Plissierechtheit sowie scharfe Konturen und eine hohe Farbstärke. Die verwendeten Drucktinten zeichnen sich durch gute Stabilität und gute Viskositätseigenschaften aus.

Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Darin sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, Teile sind Gewichtsteile und die Prozentangaben beziehen sich auf Gewichtsprozente, sofern nicht anders vermerkt. Gewichtsteile stehen zu Volumenteilen im Verhältnis von Kilogramm zu Liter.

Beispiel 1

a) Mercerisiertes Baumwoll-Satin wird mit einer Flotte, enthaltend 40 g/l Natriumcarbonat und 100 g/l Harnstoff, foulardiert (Flottenaufnahme 70%) und getrocknet.

b) Auf das gemäss Schritt a) vorbehandelte Baumwoll-Satin wird eine Tinte A, enthaltend 15 Gew.-% des Reaktivfarbstoffs der Formel



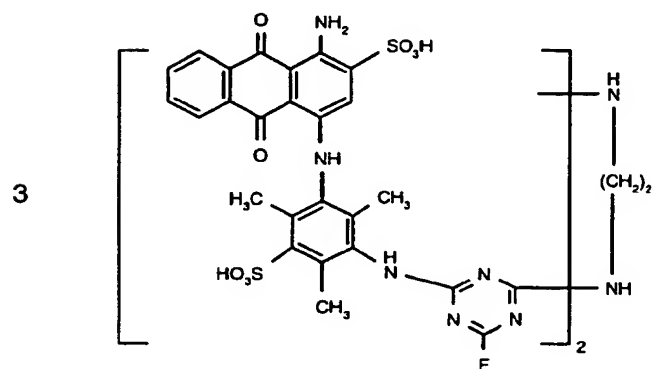
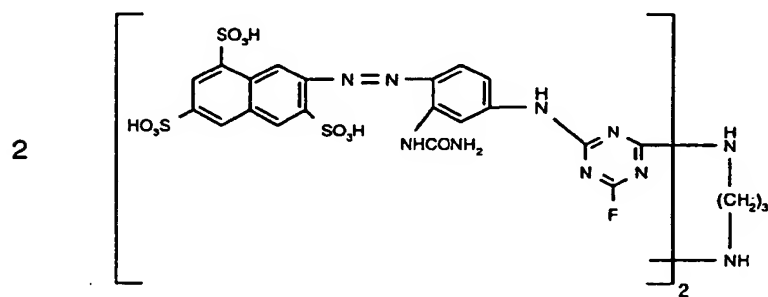
20 Gew.-% 1,2-Propylenglykol und 65 Gew.-% Wasser,

mit einem Drop-on-Demand Piezo Inkjet-Kopf aufgedruckt. Der Druck wird vollständig getrocknet und 8 Minuten bei 102°C im Sattedampf fixiert, kalt gespült, kochend ausgewaschen, nochmals gespült und getrocknet. Man erhält einen Druck mit guten Allgemeinechtheiten.

Verfährt man wie in Beispiel 1, verwendet jedoch anstelle von 15 Gew.-% des dort angegebenen Reaktivfarbstoffs eine gleiche Menge eines der in der folgenden Tabelle 1 angegebenen Reaktivfarbstoffe, so erhält man ebenfalls Drucke mit guten Allgemeinechtheiten.

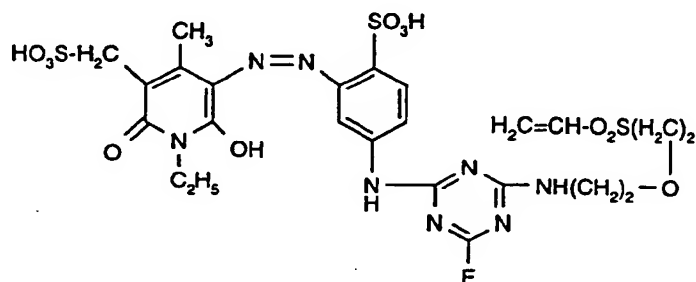
Tabelle 1

Bsp. Farbstoff

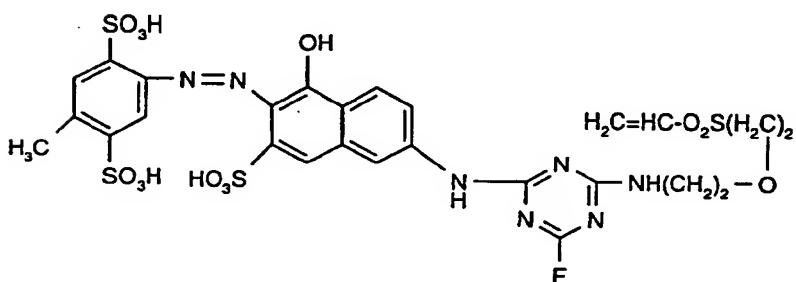


Bsp. Farbstoff

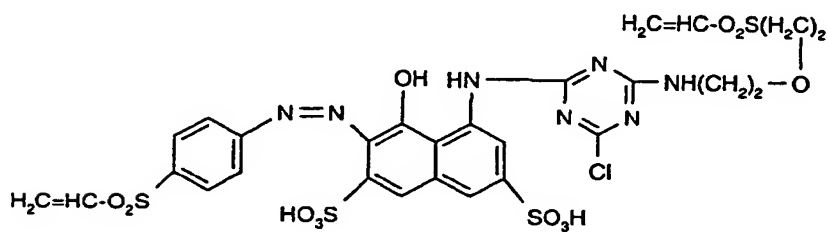
4



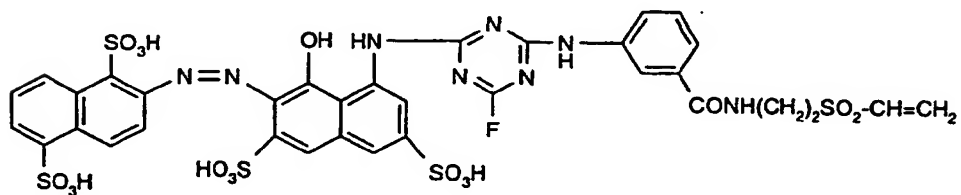
5



6

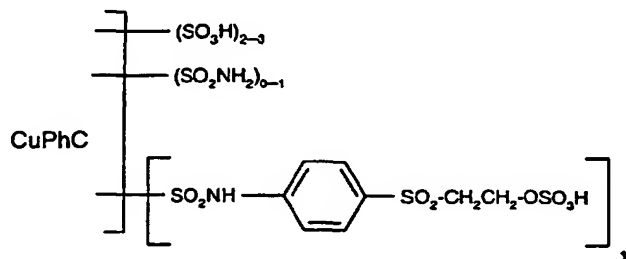


7

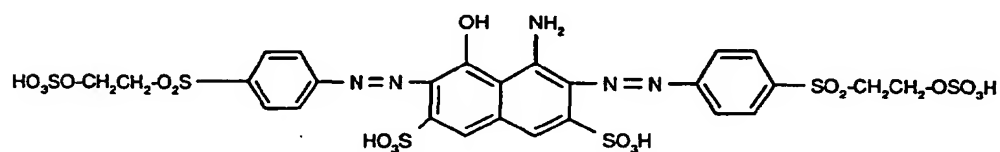


Bsp. Farbstoff

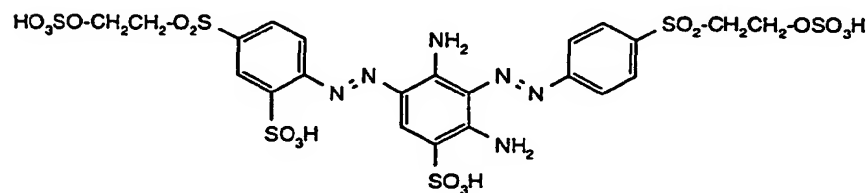
8



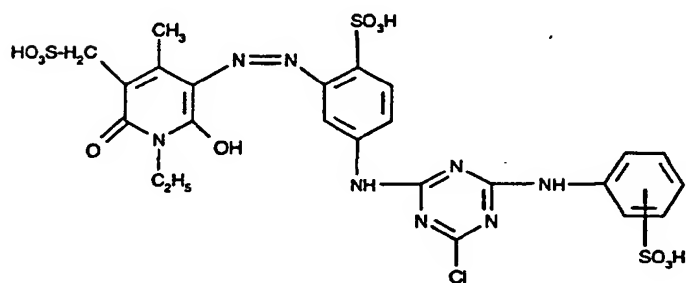
9



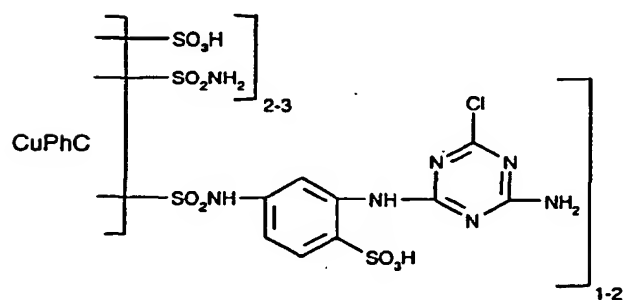
10



11

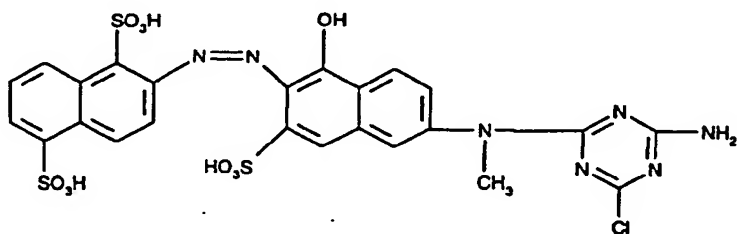


12

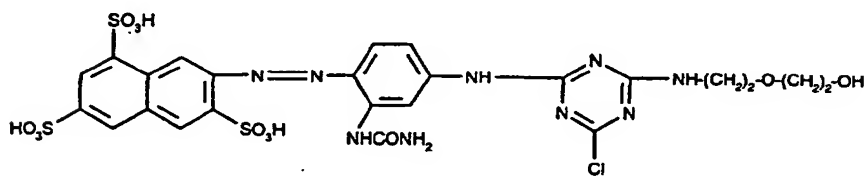


Bsp. Farbstoff

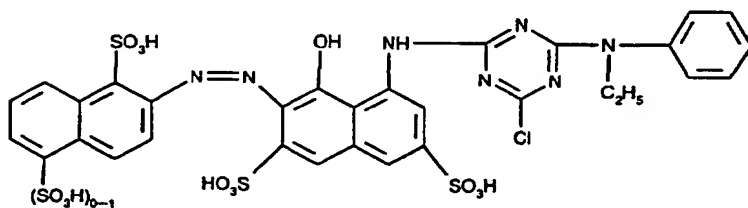
13



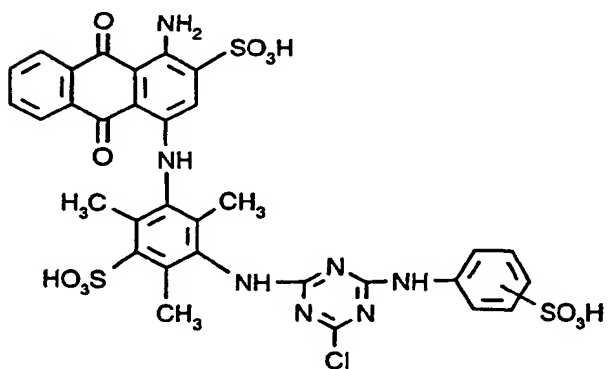
14



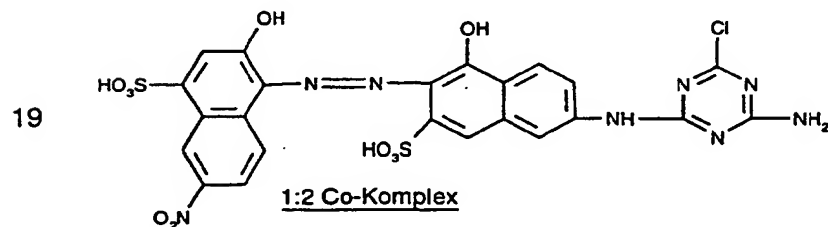
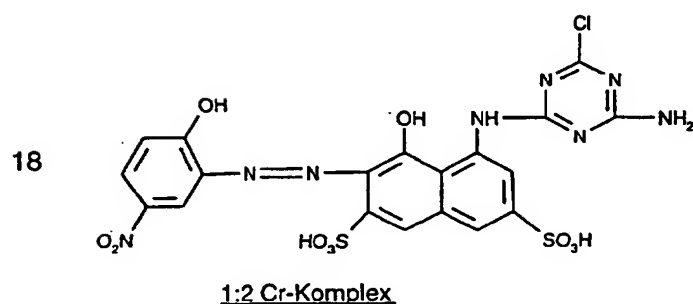
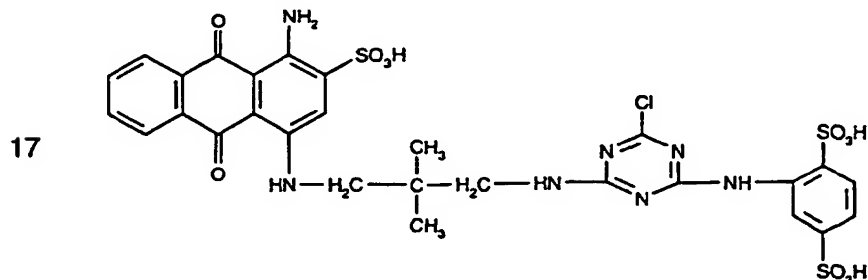
15



16



Bsp. Farbstoff



Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 19 angegeben, verwendet jedoch anstelle eines Piezo Inkjet-Kopfes einen Bubble Jet Inkjet-Kopf so werden analoge Drucke erhalten.

Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 19 angegeben, foulardiert jedoch in Schritt a) laugiertes Viskose-Gewebe mit einer Flotte, enthaltend 40 g/l Natriumcarbonat und 150 g/l Harnstoff (Flottenaufnahme 70%) und trocknet anschliessend, so werden analoge Drucke auf Viskose-Gewebe erhalten.

Verfährt man wie in den Beispielen 1 bis 19 angegeben, verwendet jedoch Tinten, welche zusätzlich 0,3 Gew.-% Natriumalginat und eine entsprechend verringerte Menge Wasser enthalten, so werden analoge Drucke erhalten.

Beispiel 20

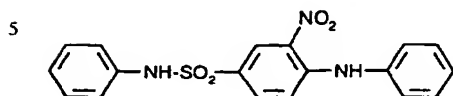
Mittels eines Scanners wird ein Bild digitalisiert und dann in einem Computer gespeichert. Mittels des Computers wird anschliessend ein Ink-Jet Drucker angesteuert, welcher das Bild auf mercerisiertes Baumwoll-Satin druckt. Die Vorbehandlung des Gewebes erfolgt wie in Beispiel 1 unter a) angegeben und der Druck erfolgt wie in Beispiel 1 unter b) angegeben. In analoger Weise kann unter Verwendung einer der Tinten gemäss den Beispielen 2 bis 19 verfahren werden.

Beispiel 21

Ein flächiges Gewebe aus mercerisiertem Baumwoll-Satin, welches wie in Beispiel 1 unter a) angegeben vorbehandelt wurde, wird zwischen zwei Drop-on-Demand Piezo Inkjet-Köpfen vorbei transportiert, wobei der eine Kopf auf der oberen Seite des Gewebes und der andere Kopf auf der unteren Seite des Gewebes angeordnet ist. Hierbei wird die obere Seite des Gewebes analog den Angaben unter b) in Beispiel 1 ganzflächig in einer Nuance bedruckt, während die untere Seite des Gewebes analog den Angaben unter b) in Beispiel 1 mit einem Muster bedruckt wird. In analoger Weise kann unter Verwendung einer der Tinten gemäss den Beispielen 2 bis 19 verfahren werden.

Beispiel 22

5,0 Gewichtsteile des Dispersionsfarbstoffes der Formel



werden mit

10 0,3 Gewichtsteilen eines Dispergators auf Basis eines sulfonierten Kondensationsproduktes aus Chlormethyldiphenyl-Isomerengemisch und Naphthalin und
3,0 Gewichtsteilen eines anionischen Copolymers aus Acrylsäure und Styrol, angerührt und anschliessend in einer Nassmühle zu einer durchschnittlichen Partikelgrösse von 0,2 bis 1,0 µm vermahlen. Danach wird durch unter gutem Rühren erfolgte Zugabe von

15 1,0 Gewichtsteil eines handelsüblichen Tensids,
3,7 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Redispergiermittels,
0,2 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Konservierungsmittels,
20,0 Gewichtsteilen eines handelsüblichen Feuchthaltemittels und
66,8 Gewichtsteilen Wasser

20 die Tinte auf ein Farbstoffgehalt von 5 Gewichtsprozent eingestellt.

Die so hergestellte Tinte wird mit einem Drop-on-Demand Piezo Inkjet-Kopf auf ein Polyester-Gewebe aufgedruckt. Der Druck wird getrocknet und 8 Minuten im überhitzten Dampf bei 180°C fixiert. Man erhält einen brillanten gelben Druck mit guten Allgemeinechtheiten. Man erhält ebenfalls einen brillanten gelben Druck mit guten Allgemeinechtheiten, wenn man den getrockneten Druck 1 Minute mit Heissluft von 200°C fixiert.

25

Beispiele 23 bis 34

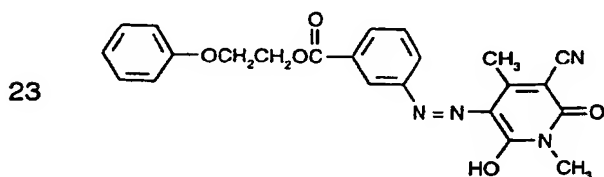
Verfährt man wie in Beispiel 22, verwendet jedoch anstelle von 5 Gew.-% des dort angegebenen Dispersionsfarbstoffs eine gleiche Menge eines der in der folgenden Tabelle 2 angegebenen Dispersionsfarbstoffe, so erhält man ebenfalls

30

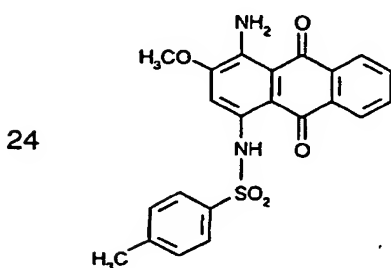
Tabelle 2

Bsp. Farbstoff

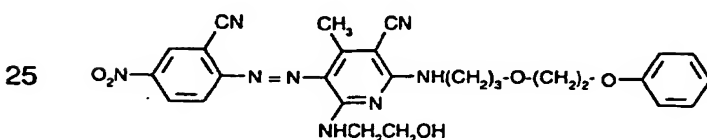
35



45



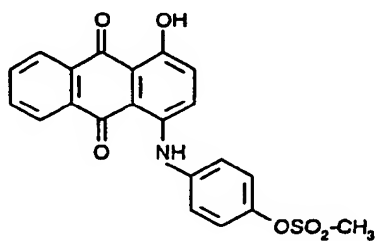
55



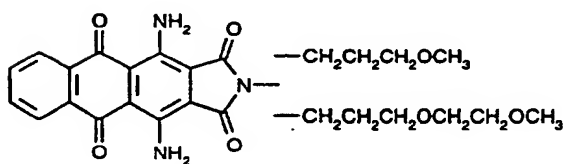
65

Bsp. Farbstoff

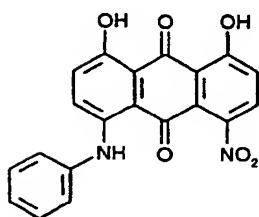
26



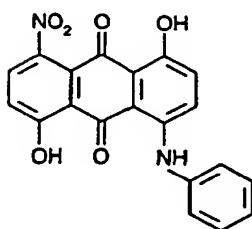
27



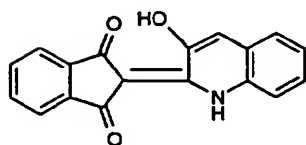
28



29

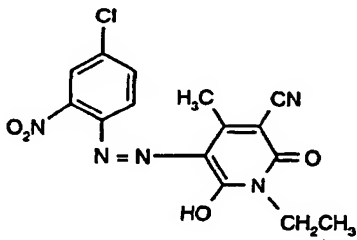


30

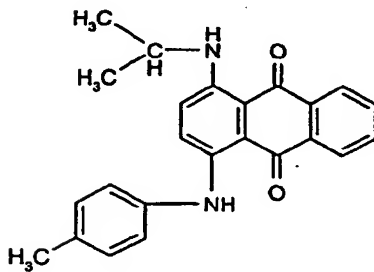


Bsp. Farbstoff

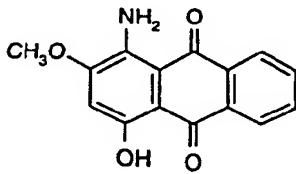
31



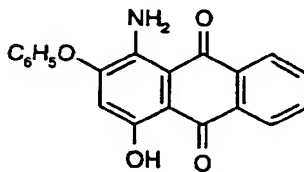
32



33



34



Verfährt man wie in den Beispielen 22 bis 34 angegeben, verwendet jedoch anstelle eines Piezo Inkjet-Kopfes einen Bubble Jet Inkjet-Kopf so werden analoge Drucke erhalten.

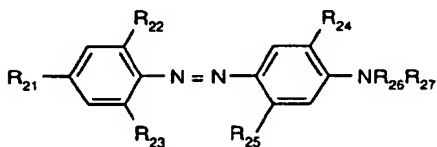
Beispiel 35

Mittels eines Scanners wird ein Bild digitalisiert und dann in einem Computer gespeichert. Mittels des Computers wird anschliessend ein Ink-Jet Drucker angesteuert, welcher das Bild auf Polyester-Gewebe druckt. Es wird die Tinte gemäss Beispiel 22 verwendet und der Druck wird wie in Beispiel 22 angegeben ausgeführt. In analoger Weise kann unter Verwendung einer der Tinten gemäss den Beispielen 23 bis 34 verfahren werden.

Beispiel 36

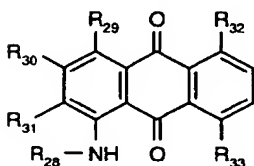
Ein flächiges Polyester-Gewebe wird zwischen zwei Drop-on-Demand Piezo Inkjet-Köpfen vorbei transportiert, wobei der eine Kopf auf der oberen Seite des Gewebes und der andere Kopf auf der unteren Seite des Gewebes angeordnet ist. Hierbei wird die obere Seite des Gewebes analog den Angaben in Beispiel 22 ganzflächig in einer Nuance bedruckt, während die untere Seite des Gewebes analog den Angaben in Beispiel 22 mit einem Muster bedruckt wird. In analoger Weise kann unter Verwendung einer der Tinten gemäss den Beispielen 23 bis 34 verfahren werden.

1. Verfahren zum Bedrucken von textilen Fasermaterialien nach dem Tintenstrahldruck-Verfahren, **dadurch gekennzeichnet**, dass man diese Fasermaterialien mit einer wässrigen Tinte bedruckt, welche mindestens einen Reaktivfarbstoff, Dispersionsfarbstoff oder Pigmentfarbstoff enthält und eine Viskosität von 1 bis 40 mPa · s aufweist. 5
2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche einen Dispersionsfarbstoff oder Pigmentfarbstoff enthält.
3. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche einen Dispersionsfarbstoff der Formel 10



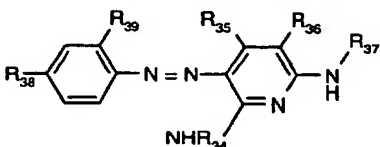
(16),

worin

R₂₁ Halogen, Nitro oder Cyano,R₂₂ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,R₂₃ Halogen oder Cyano,R₂₄ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,R₂₅ Wasserstoff, Halogen oder Acylamino, undR₂₆ und R₂₇ voneinander unabhängig C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder durch Hydroxy, Acetoxy oder Phenoxy substituiert ist, oder der Formel 20

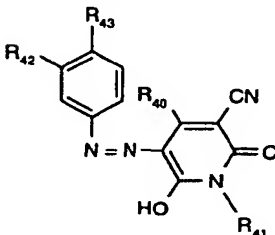
(17),

worin

R₂₈ Wasserstoff, Phenyl oder Phenylsulfoxy ist, wobei der Benzolring im Phenyl und Phenylsulfoxy gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkylsulfo substituiert ist, 35R₂₉ Amino oder Hydroxy,R₃₀ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkoxy,R₃₁ Wasserstoff oder den Rest -O-C₆H₅-SO₂-NH-(CH₂)₃-O-C₂H₅,R₃₂ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro undR₃₃ Wasserstoff, Hydroxy oder Nitro bedeuten, oder der Formel 40

(18),

worin

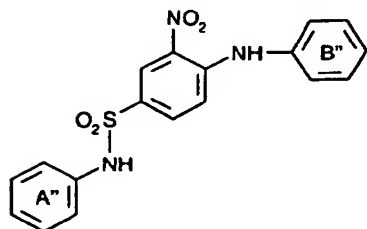
R₃₄ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch Hydroxy substituiert ist,R₃₅ C₁-C₄-Alkyl,R₃₆ Cyano,R₃₇ den Rest der Formel -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-C₆H₅,R₃₈ Halogen, Nitro oder Cyano, undR₃₉ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano, bedeuten, oder der Formel 50

(19),

worin

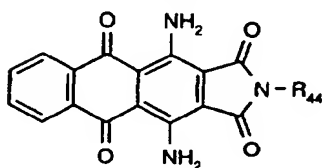
R₄₀ C₁-C₄-Alkyl,R₄₁ C₁-C₄-Alkyl welches unsubstituiert oder durch C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist undR₄₂ den Rest -COOCH₂CH₂OC₆H₅ und R₄₃ Wasserstoff oder 65

R_{42} Wasserstoff und R_{43} -N=N-C₆H₅ bedeuten, sind, oder der Formel



(20),

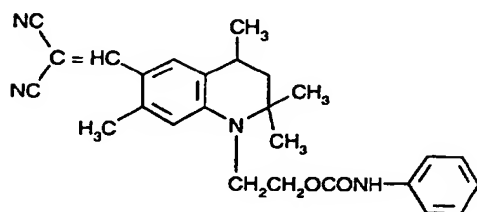
wobei die Ringe A'' und B'' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind, oder der Formel



(21),

worin

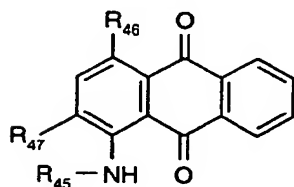
R_{44} C₁-C₄-Alkyl, welches unsubstituiert oder mit Hydroxy, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-Alkoxy substituiert ist, oder der Formel



(22)

enthält.

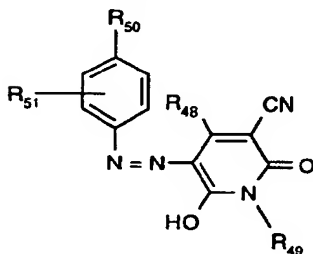
4. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche einen Dispersionsfarbstoff der Formel



(24),

worin

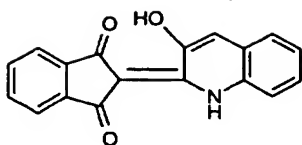
R_{45} Wasserstoff oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, R_{46} Hydroxy oder gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Amino, und R_{47} Wasserstoff, C₁-C₄-Alkoxy oder Phenoxy ist, oder der Formel



(25),

worin

R_{48} und R_{49} C₁-C₄-Alkyl sind, R_{50} Halogen, und R_{51} Wasserstoff, Nitro oder Halogen ist, oder der Formel



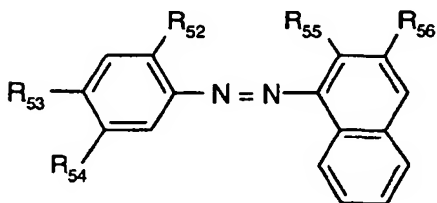
(26)

5

enthält.

5. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche einen Pigmentfarbstoff der Formel

10



(28),

15

worin

20

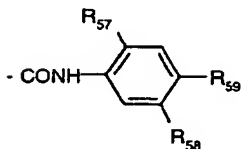
R₅₂ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Cyano, R₅₃ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R₅₄ Wasserstoff, Halogen oder Phenylaminocarbonyl,

R₅₅ Wasserstoff oder Hydroxy, und

R₅₆ Wasserstoff oder ein Rest der Formel

25



30

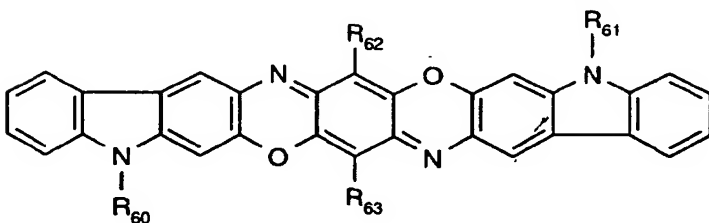
ist, wobei

R₅₇ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy,

R₅₈ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen, und

R₅₉ Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder Halogen ist, oder der Formel

35

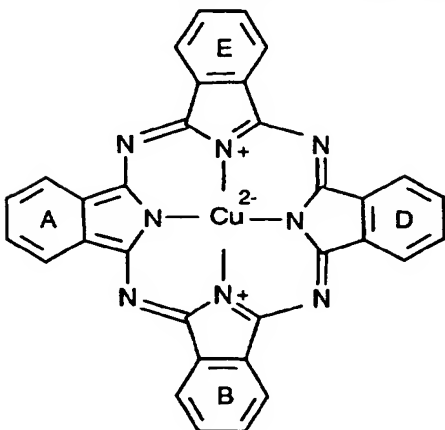


(29),

40

45

worin R₆₀ und R₆₁ voneinander unabhängige C₁-C₄-Alkyl und R₆₂ und R₆₃ Halogen sind, oder der Formel



(30),

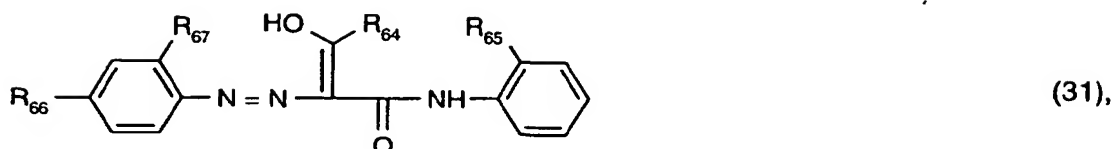
50

55

60

wobei die Ringe A, B, D und E unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind, oder der Formel

65



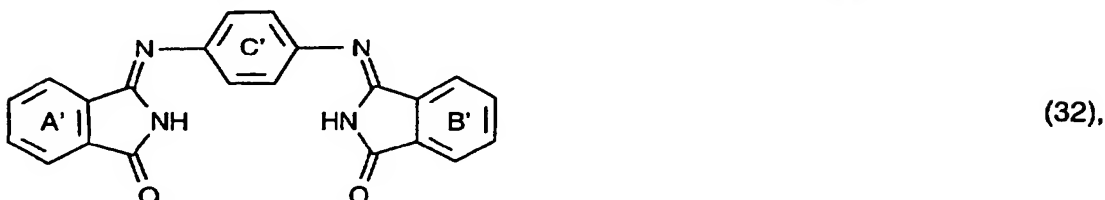
worin

R₆₄ C₁-C₄-Alkyl,

R₆₅ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Cyano,

R₆₆ Wasserstoff, Halogen, Nitro oder Cyano,

R₆₇ Wasserstoff, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Nitro oder Cyano sind, oder der Formel



wobei die Ringe A' und B' unsubstituiert oder ein- oder mehrfach mit Halogen substituiert sind, enthält.

6. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche einen Gesamtgehalt an Farbstoffen von 1 bis 35 Gew.-%, insbesondere 2,5 bis 30 Gew.-% und vorzugsweise 5 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Tinte, enthält.

7. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche eine Viskosität von 2 bis 5 mPa · s aufweist.

8. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Tinte verwendet, welche eine Viskosität von 10 bis 30 mPa · s aufweist.

9. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial ein flächiges Gewebe verwendet und dieses ganzflächig in einer Nuance bedruckt.

10. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Fasermaterial ein flächiges Gewebe verwendet und dieses gleichzeitig von beiden Seiten bedruckt.

11. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Bild, welches als Vorlage dient und nachgestellt werden soll, digitalisiert und mittels eines von einem Computer angesteuerten Ink-Jet Druckers auf ein textiles Fasermaterial druckt.

12. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass man nach dem Drucken eine Trocknung und eine Fixierung des Druckes ausführt, wobei die Trocknung und Fixierung kontinuierlich ausgeführt werden.

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Bedrucken, die Trocknung und die Fixierung des Druckes kontinuierlich ausgeführt werden.